









Paul Niggli

Lehrbuch der Mineralogie



Lehrbuch der Mineralogie

von

Dr. P. Niggli,
Professor der Mineralogie und Petrographie
an der Eidg. Technischen Hochschule und an der Universität Zürich

Mit 560 Figuren im Text

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1920



Druck von E. Buchbinder (H. Duske) in Neuruppin

Vorwort

Treffend ist die Mineralogie als der Kitt bezeichnet worden, der die verschiedenen Disziplinen der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät zusammenhält. In der Tat, das Studium der Kristalle, das zu einem großen Teil in ihre Domäne fällt, führt zur Mathematik und Physik. Vorgänge chemischer Art sind es, die bei der Entstehung der Mineralien und Minerallagerstätten wirksam waren. Und dadurch, daß die Mineralogie von den natürlich vorkommenden Substanzen handelt, steht sie den gleichen Problemen gegenüber wie die sogenannten beschreibenden Wissenschaften Botanik, Zoologie, Geologie und Geographie. Die Natur in ihrer schon im Kleinsten vorhandenen ganzen Mannigfaltigkeit ist Untersuchungsobjekt, die Natur, die zwischen mathematischen, physikalischen und chemischen Gesetzen nicht trennt, deren Zeitkoordinate eine deutlich gerichtete Komponente enthält. Schon äußerlich im Bau des modernen mineralogischen Institutes gibt sich diese Doppelstellung zu erkennen. Laboratoriumsräume und Sammlungsräume sind beide unerläßlich. Jedoch nicht minder wichtig ist das Studium in der Natur selbst, ist der Hammer als das Symbol des im Felde tätigen Mineralogen und Petrographen.

Will eine Wissenschaft von derartig vermittelnder Stellung mit der Zeit Schritt halten, so dürfen die aus den Schwesterwissenschaften herübergenommenen Vorstellungen und Methoden nicht veraltet sein. Ein ständiger, inniger Kontakt zwischen den einzelnen Disziplinen ist notwendig. Stellt einerseits eine in dieser Weise nach allen Richtungen strahlende Wissenschaft an ihre Jünger nicht geringe Anforderungen, so kommt ihr anderseits der ganze Reiz zu, der im Erkennen von Zusammenhängen irgendwelcher Art liegt. Und Kraft der ihr innewohnenden Mannigfaltigkeit vermag sie auch den verschiedenst struierten naturwissenschaftlichen Erkenntnisbedürfnissen geeignete Aufgaben zuzuweisen.

Bei Abfassung des nachstehenden Lehrbuches der Mineralogie habe ich versucht, diese skizzierte Stellung unserer Wissenschaft, soweit das in einem für das Hochschulstudium elementaren Werk möglich ist, zum Ausdruck zu bringen. Der Physiker, Chemiker und Geologe soll Bekanntes in neuer Beleuchtung und in einer möglichen Anwendung wiederfinden, der Mineraloge soll auf die Zusammenhänge mit den Schwesterwissenschaften hingewiesen werden. Systematisch zerfällt das zusammengehörige Wissensgebiet der Mineralogie und Petrographie etwa in folgende Teile:

1. Lehre von den geometrischen, physikalischen, chemischen und geologischen Grundlagen, meist allgemeine Mineralogie in engerem Sinne genannt.
2. Spezielle Mineralogie (Physiographie der Mineralien).
3. Allgemeine Lehre von der Entstehung, dem Vorkommen und Zusammenvorkommen der Mineralien und Minerallagerstätten.
4. Spezielle Gesteinskunde, spezielle Erzlagerstättenkunde usw.

Das ist die Einteilung, die sich nach meinen allerdings erst kurzen Erfahrungen auch für die Gliederung des Stoffes zu Vorlesungszwecken gut eignet. Ein wesentlicher Teil von 2 sind natürlich in diesem Falle makroskopische Mineralbestimmungsübungen, ein nicht minder wesentlicher Teil von 4 makroskopisches und mikroskopisches Gesteinsbestimmen. In diesem Buch werden in der Hauptsache die mehr allgemein interessierenden Abschnitte 1 und 3 behandelt in der Weise, daß im Anschluß an Kapitel allgemeinen Inhaltes die wichtigsten Mineralien und Minerallagerstätten zur Kenntnis gebracht werden. Als für den Studierenden der Mineralogie und Geologie notwendige Ergänzungen wären eine Mineralbestimmungstabelle und ein Lehrbuch der speziellen Petrographie anzusehen.

In der geometrischen Kristallographie halte ich es für notwendig, darauf hinzuweisen, wie auf Grund einer einzigen, durch die neueren experimentellen Untersuchungen als zulässig erwiesenen Annahme möglich ist, die 32 Kristallklassen abzuleiten. Das führt von selbst zu einer stärkeren Betonung des strukturellen Momentes in allen Kapiteln der Lehre von den Kristallen, was im Zeitalter der Atomphysik eine selbstverständliche Forderung ist. Ich gehe bei Betrachtungen über die Struktur von dem Begriff der identischen Punkte eines homogenen Diskontinuums aus, also von den Raumgitter bildenden, parallel gleich umgebenen Punkten. Um das Buch auch als Hilfsmittel beim Mineralbestimmen gebrauchen zu können, sind die Kristallbilder wichtiger

Mineralien atlasartig vereinigt. Die optischen Verhältnisse der wichtigsten gesteinsbildenden Mineralien finden sich ebenfalls figürlich dargestellt, so daß für ein kleines Praktikum dieser Art das Lehrbuch verwendet werden kann. Tabellarische Zusammenstellungen habe ich überhaupt häufig verwendet. Eine nach chemischen Gesichtspunkten geordnete Übersichtstabelle der wichtigsten Mineralien, sowie ein Mineralverzeichnis mit Angabe des Chemismus werden erwünschte Nachschlagteile sein. Bei der Besprechung des Isomorphismus und Polymorphismus sind außerdem einzelne wichtige Minerale und Mineralgruppen kurz besprochen worden. In der Vorlesung kann dies sehr wohl der Ort sein, auf diese Mineralien näher einzugehen. Denn wenn auch das Buch aus Vorlesungen hervorgegangen ist, die an der Universität Tübingen gehalten wurden, so unterscheidet es sich doch in manchen Punkten von ihnen, was im verschiedenen Charakter von Vorlesung und Lehrbuch begründet ist. Angaben von Zahlenwerten, wo es sich um meßbare Erscheinungen handelt, sollen die Wichtigkeit genauer Messungen nachdrücklich vor Augen führen. Im übrigen ist methodisch absichtlich teils induktiv, teils empirisch vorgegangen worden, um die Bedeutung beider Verfahren zu demonstrieren. Die Fülle des Stoffes machte eine knappe Behandlung notwendig, in der Art etwa, wie sie für Lehrbücher der Physik üblich ist. Das ist vielleicht für ein Lehrbuch der Mineralogie etwas Ungewohntes. Ich hoffe jedoch, daß der logische Zusammenhang überall gewahrt ist und daß dem Hochschüler, der das Buch nicht nur liest, sondern studiert, alles verständlich sein wird.

Eine Art Novum schien bei der Abfassung der Teil über die Minerallagerstätten und ihre Entstehung zu sein. (Der Druck ist bereits im Sommer 1919 begonnen worden.) Es war mir im Verlauf der Drucklegung eine große Genugtuung, aus nun zu meiner Kenntnis gelangenden neueren Arbeiten von Emmons, Lindgren, Mieleitner und Schneiderhöhn zu ersehen, daß ich hier einem Bedürfnis entgegengekommen bin. Auch sachlich ergab sich größte Übereinstimmung mit den schönen Darlegungen von Emmons und Lindgren. In einigen Fußnoten brauchte ich lediglich noch auf ein paar Vorkommnisse hinzuweisen, die dort beschrieben sind und die mir nicht bekannt waren. Es schien mir unbedingt notwendig, bereits in diesem allgemeinen Teil der Lehre von den Minerallagerstätten einzelne Vorkommnisse zu erwähnen. Es gehört eben zur Mineralogie, daß sie über die regionalen Beziehungen informiert. Es ist dann auch viel leichter in der Vorlesung, je nur einen Typus herauszugreifen. Ein Lehrbuch selbst muß in gewissem Sinne auch ein Nachschlagebuch sein und mehr als nur den Examens-

stoff enthalten. Die Unterscheidung zwischen großem und kleinem Druck wird beim Studium wesentliche Hilfe leisten.

Hinsichtlich der Erzlagerstätten habe ich mich besonders auf das Buch von Vogt, Krusch und Beyschlag gestützt. Vieles verdanke ich neben Spezialwerken auch den in ihrer Art trefflichen, bereits vorhandenen Lehr- und Handbüchern der Mineralogie. Es kann ja in einem Lehrbuch nicht in der Sache, sondern nur in der Art der Darstellung und Auswahl etwas Neues geboten werden und auch die Anordnung darf da, wo sie sich bewährt hat, nicht aus purer Orginalitätssucht verändert werden.

Der Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger schulde ich herzlichsten Dank für ihr überall bewiesenes, weitgehendes Entgegenkommen. Fast alle Figuren sind nach meinen Angaben vom Universitätszeichner H. Dettelbacher neu gezeichnet worden. Wieder hat mir in höchst dankenswerter Weise Dr. P. J. Beger bei der Korrektur des Manuskriptes und der Druckbogen seine wertvolle Unterstützung zu Teil werden lassen. Jedoch trotz aller Sorgfalt wird die Ausmerzung des einen oder anderen Druckfehlers oder gar sachlichen Fehlers unterblieben sein (siehe auch Druckfehlerverzeichnis Seite 694) und ich wäre den Fachgenossen zu Dank verpflichtet, wenn sie mir allfällige Funde dieser Art zur Kenntnis gelangen ließen.

Es ist mir nicht leicht geworden, den Entschluß zu fassen, ein Lehrbuch der Mineralogie zu schreiben, hat es mich doch an der Fortführung sehr am Herzen liegender Arbeiten gehindert. Ein Bedürfnis nach einer von neueren Gesichtspunkten ausgehenden, zusammenfassenden Darstellung lag aber zweifellos vor, und so habe ich schließlich geglaubt, dem von Schülern, Freunden und Kollegen geäußerten Wunsch, einen Versuch in dieser Richtung zu unternehmen, nachgeben zu müssen. Wie weit er als gelungen bezeichnet werden darf, sei nun dem Urteil der Fachgenossen unterbreitet.

Tübingen, den 26. Juni 1920

Paul Niggli

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

Unsere Erde besitzt einen Polarradius von 6356,9 km *(Helmert)*, einen Äquatorialradius von 6378,4 km *(Helmert)*. Das tiefste Bohrloch dringt nur 2 km in die Erdhaut hinein[1]. Da aber infolge von gebirgsbildenden Vorgängen an vielen Orten Teile der Erdrinde emporgehoben und durch gleichzeitige oder nachfolgende Erosion freigelegt wurden, die anderswo unter einer Bedeckung von mehreren Kilometern verborgen sind, wird es uns möglich, einen etwas tieferen Einblick in ihre Struktur zu erlangen. Im Hinblick darauf können wir sagen, daß eine äußerste Hülle von ungefähr 16 km der direkten Beobachtung zugänglich ist. Auch das ist nur eine Schicht mit einer Mächtigkeit von etwa 0,25 % des Erdradius. Doch entstammen ihr alle jene Produkte, welche die menschliche Technik erst ermöglicht haben, so daß es von rein praktischen Gesichtspunkten aus für den Menschen unerläßlich ist, sich über Bau und Zusammensetzung dieser Epidermis Kenntnisse zu verschaffen.

Währenddem Zoologie und Botanik sich mit den in der Grenzregion zur Atmosphäre vorkommenden Lebewesen befassen, während Geologie und ein Teil der Geographie die allgemeine Vorgeschichte der Erde und den Einfluß der Kräfte auf die Gestaltung der Erdrinde und Erdoberfläche zu ergründen suchen, ist für die Wissenschaften Mineralogie und Petrographie (Petrologie) der stoffliche Bestand der äußersten Erdhülle das Untersuchungsobjekt.

a. Vorläufige Definition von Mineral

Wenn wir ein größeres oder kleineres Stück der Erdrinde eingehender betrachten, werden wir meist schon makroskopisch oder dann doch mikroskopisch erkennen können, daß es aus verschiedenartigen

[1] Das Bohrloch in Czuchow, Kreis Rybnik, Schlesien hat eine Tiefe von 2239,72 m.

Bestandteilen zusammengesetzt ist, die mit Grenzflächen aneinander stoßen. Einen derartigen Zustand nennen wir heterogen. Wollen wir unsere Untersuchungen systematisch gestalten, so müssen wir zunächst das Erdrindenstück soweit zergliedern, bis wir auf Teile kommen, die in physikalischem und chemischem Sinne in sich gleichförmig oder homogen sind. Diese homogenen Bausteine der Erdrinde nennt man Mineralien. Da die ebenfalls in der Erdrinde etwa vorhandenen Gase meist nicht mit dazu gerechnet werden, können wir definieren:

> Mineralien sind alle tropfbaren (flüssigen) oder festen anorganischen, in physikalisch-chemischem Sinne homogenen Substanzen, die wir in der Erdrinde vorfinden.

Diese Definition scheint uns zunächst ein anschauliches Gesamtbild von dem Begriff Mineral zu vermitteln. Wie wir später sehen werden, verlangt aber insbesondere das Wort homogen eine ganz spezielle Untersuchung. Wir dürfen die Begriffsbestimmung daher nur als vorläufig bezeichnen.

b. Ziele der Mineralogie

Die Mineralogie ist die Lehre von den Mineralien. Sie will zeigen, aus welchen Stoffen die Erdrinde aufgebaut ist, was für Mineralien darin vorkommen, welches ihre unterscheidenden Merkmale sind, in welcher Weise und wo sie auftreten, wie sie entstanden sind. Gleichwie Botanik und Zoologie besitzt die Mineralienkunde ein stark ausgeprägtes beschreibendes Element. Schon der Feststellung, daß ein bestimmtes Mineral an einem bestimmten Orte sich vorfindet, kommt wissenschaftlicher Wert zu.

Das Objekt der Betrachtung ist die ohne Zutun des Menschen entstandene Natur. Indem wir beschreiben, suchen wir nach Gesetzmäßigkeiten, die gestatten, einen ganzen Beobachtungskomplex möglichst einfach zur Darstellung zu bringen. Wir trachten danach, all das zusammenzufassen, was uns auf gleiche oder ähnliche Ursachen zurückführbar erscheint; das Sonderverhalten soll als Einzelfall einer Gesamtheit erkennbar sein. Das Gewordene wird verständlich zu machen gesucht, indem man sich bestrebt, die beim Entstehen wirksamen Faktoren und Beziehungen zu ergründen.

Nun gibt es zwei Wissenschaften: Physik und Chemie, die es sich zur Aufgabe gestellt haben, die Gesetze des Geschehens in der anorganischen Welt zu ermitteln. Beide bekümmern sich nicht darum, ob die Vorgänge natürlicher Art sind. Im Gegenteil, indem sie vom Einfachen zum Komplizierten fortschreiten, stellen sie in den Laboratorien unter künstlichem Ausschluß aller nicht erwünschten Faktoren

Bedingungen her, die den in der Natur vorhandenen nicht mehr entsprechen, die ihnen gegenüber idealisiert erscheinen.

Für den Mineralogen sind Physik und Chemie unerläßliche Hilfswissenschaften. Er sucht die dort gefundenen Gesetzmäßigkeiten auf die natürlichen Vorgänge der Mineralbildung zu übertragen und benutzt die physikalischen und chemischen Methoden zur Beschreibung und Erforschung der Mineralien. Aber der Mineraloge darf nicht vergessen, daß eine Großzahl der in Physik und Chemie abgeleiteten Gesetze nur unter ganz einfachen Voraussetzungen strenge Gültigkeit besitzt, daß in der Natur oft viele Faktoren gleichzeitig wirkten, die bei der Deutung mit berücksichtigt werden müssen. Zur Aufklärung mancher Fragen müssen neue Experimente in die Wege geleitet werden, die den besonderen Bedingungen Rechnung tragen, die vermutungsweise bei der Mineralbildung herrschten.

Über die in der Natur wirksam gewesenen Bedingungen gibt die geologische Untersuchung Auskunft. Naturbeobachtung im kleinen und großen, wobei keine Zusammenhänge übersehen werden dürfen, die irgendwie über die einstmals herrschenden Faktoren Auskunft geben können, stellen das Fundament für jede weitere Diskussion dar.

c. Einteilung der Lehre von den Mineralien

Die Mineralogie zerfällt in einen allgemeinen und einen speziellen Teil.

In der allgemeinen Mineralogie werden einerseits die Grundbegriffe erläutert, die zur Einzelcharakterisierung der Mineralien nötig sind, sowie die für die Eigenschaftsbestimmungen erforderlichen physikalischen und chemischen Methoden erklärt. Anderseits aber wird in diesem allgemeinen Teil bereits das Gesamtwissen von den Mineralien verarbeitet, soweit es sich in größeren Zusammenhängen darstellen läßt. Die allgemeine Mineralogie ist daher sowohl Grundlage für die spezielle Mineralogie, als auch deren Zusammenfassung.

In der speziellen Mineralogie werden die einzelnen Mineralien beschrieben, die Einzelentstehungsweisen und Vergesellschaftungen von gleichzeitig gebildeten Mineralien (Paragenesen) besprochen, die besonderen Vorkommnisse oder Lagerstätten, wie der Mineraloge sagt, registriert.

Die weitaus größte Zahl der Mineralien tritt im sogenannten kristallisierten Zustande auf. Es sind Kristalle. Daneben gibt es Mineralien, die man amorph nennt.

An der Erforschung des kristallisierten Aggregatzustandes haben daher die Mineralogen von jeher regen Anteil genommen. Jeder, der in das Lehrgebiet der eigentlichen Mineralogie eindringen will, muß sich zunächst mit der Frage über das Wesen kristalliner Substanz auseinandersetzen. So ist ein großer Teil der allgemeinen Mineralogie geometrische Kristallographie, Kristallphysik, Kristallchemie.

Die allgemeine Mineralogie, mit der sich dieses Buch befaßt, wird zweckmäßig in folgende Kapitel gegliedert:

I. Allgemeine Lehre von den Kristallen.
   A. Geometrische Kristallographie, Formenlehre.
   B. Kristallphysik.
   C. Kristallchemie.

II. Allgemeine Lehre von den sogenannten amorphen Mineralien.

III. Allgemeine Lehre von der Entstehung und dem Zusammenvorkommen der Mineralien.

Dadurch, daß in allen drei Hauptkapiteln zur Erläuterung Einzelbeispiele herangezogen werden, wird der speziellen Mineralkenntnis vorgearbeitet, wie sie etwa eine Mineralbestimmungstabelle oder noch besser ein Handbuch der beschreibenden Mineralogie vermittelt.

I. Allgemeine Lehre von den Kristallen

A. Geometrische Kristallographie (Formenlehre)

I. Definition des Begriffes Kristall

Als Mineralien kommt den Kristallen in physikalischem und chemischem Sinne die Eigenschaft der Homogenität zu. Aber auch die Gase und Flüssigkeiten stellen in diesem Sinne homogene Zustände der Materie dar, und wir werden uns fragen müssen, wodurch sich der kristallisierte Zustand von ihnen unterscheidet. Der Chemiker nennt alle drei Zustände Aggregatzustände; er bezeichnet allgemein irgend eine homogene Zustandsform der Materie als Phase.

Wir beschränken uns zunächst auf das, was aus makroskopischer und mikroskopischer Betrachtung direkt ersichtlich ist. Für diese Betrachtungsweisen scheint uns die Materie ein Kontinuum darzustellen, das heißt: der Raum scheint gleichmäßig und vollständig von Materie erfüllt zu sein.

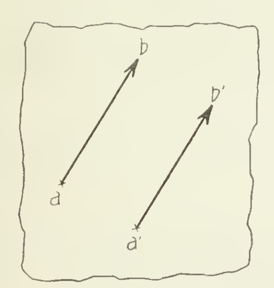


Fig. 1. Kontinuierlich homogene Phasen verhalten sich in parallelen Richtungen gleich.

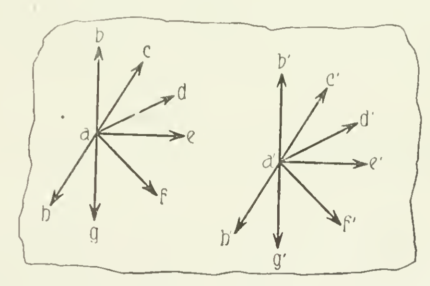


Fig. 2. Das physikalisch-chemische Verhalten ist von der Richtung unabhängig (isotrop) oder von der Richtung abhängig (anisotrop).

Schreiten wir von irgend einem Punkt einer homogenen Phase in einer bestimmten Richtung (*ab* Figur 1) vorwärts, so werden wir in dieser Richtung ein bestimmtes chemisches und physikalisches Verhalten feststellen können. Infolge der Homogenität werden wir dasselbe Verhalten wieder finden müssen, wenn wir von einem anderen Punkte der gleichen Phase in der gleichen Richtung fortschreiten (z. B. *a′ b′* Fig. 1).

Untersuchen wir nun irgend ein physikalisch-chemisches Verhalten in einer zur ersten Richtung beliebig geneigten Richtung (Fig. 2). Dann können wir uns zwei Fälle denken:

1. Wir finden, daß das physikalisch-chemische Verhalten in allen Richtungen das gleiche ist, daß also beispielsweise die Richtungen *ac*, *ad*, *ae*, *af*, *ag*, *ah* in keiner Beziehung von der Richtung *ab* unterscheidbar sind (Fig. 2). Einen derartigen homogenen Zustand oder eine derartige Phase nennen wir nicht nur homogen, sondern gleichzeitig noch isotrop.

2. Wir finden, daß das physikalisch-chemische Verhalten von der Richtung, in der wir fortschreiten, abhängig ist. Im gegebenen Beispiel also, daß in Richtung *ad* oder *ac* usw. andere Verhältnisse wahrnehmbar sind, als in Richtung *ab*. Selbstverständlich werden wir auch in diesem Falle, infolge der Grundvoraussetzung der Homogenität, in parallelen Richtungen wieder ein gleiches Verhalten beobachten müssen. Dieses unterscheidet sich in Richtung *ac* von dem der Richtung *a'c'* in keiner Weise. Ein derartiger Zustand, beziehungsweise eine derartige Phase, wird als homogen und anisotrop bezeichnet. Die physikalischen Eigenschaften sind von der Richtung und nur von der Richtung abhängig.

Die Untersuchungen zeigen nun, daß die gasförmigen und flüssigen Phasen isotrop, die kristallisierten Phasen anisotrop sind.

Die Kristalle sind somit homogene, anisotrope Körper. Die Homogenität bedeutet, daß gleiche und gleichorientierte Teile keinerlei Unterschiede in physikalischer und chemischer Hinsicht aufweisen; die Anisotropie sagt, daß die Eigenschaften, soweit sie überhaupt ein Richtungselement zulassen, von der Richtung abhängig sind.

Es wird gut sein, an ein paar Beispielen diese dem kristallisierten Zustande eigentümliche Anisotropie näher kennen zu lernen, bevor wir den Ursachen dieser Richtungsverschiedenheiten nachzugehen trachten.

a) Ein Kristall Disthen, von der chemischen Zusammensetzung Al_2SiO_5, tritt in Form breiter Stengel auf, wie etwa die Fig. 3 zeigt. Versuchen wir, auf der Breitseite der Stengel in Richtung der Längserstreckung (Richtung *c*) den Kristall mit einer Stahlnadel zu ritzen, so erweist sich dies als leicht möglich. In der Richtung senkrecht dazu (Richtung *b'*) stellt hingegen der Kristall dem Eindringen der Stahlnadel einen viel größeren Widerstand entgegen. Ein Ritzen ist kaum möglich. Der Mineraloge nennt den Widerstand, den ein Mineral dem Eindringen einer in bestimmter Richtuug bewegten, scharfen Spitze entgegenstellt, die Härte in der betreffenden Richtung. Die Härte der Kristalle ist also eine Funktion der Richtung.

b) Wenn wir auf einer durch Spaltung leicht erzeugbaren Platte eines Gipskristalles ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) in irgend einem Punkt ein Wärmezentrum einwirken lassen, so finden wir, daß von diesem Punkte aus die Wärme in verschiedenen Richtungen verschieden rasch fortgeleitet wird. Nach einer bestimmten Zeit liegen die Punkte gleicher Temperatur auf einer um das Wärmezentrum konstruierten Ellipse (nicht Kreis), wie es Fig. 4 zeigt. Das Wärmeleitvermögen ist somit von der Richtung abhängig.

c) Schneiden wir aus dem Mineral Cordierit (einem eisenhaltigen Magnesiumalumosilikat) in ganz bestimmter Orientierung einen Würfel heraus, so nehmen wir beim Durchblick in der *aa*-Richtung (Fig. 5) eine blaugraue, in der *bb*-Richtung eine gelbe,

in der *cc*-Richtung eine indigoblaue Farbe wahr. Die verschiedenen Farben kommen durch verschiedenes Absorptionsvermögen für die Lichtstrahlen zustande. Das Absorptionsvermögen des Lichtes ist daher ebenfalls eine von der Richtung abhängige Eigenschaft kristallisierter Substanzen.

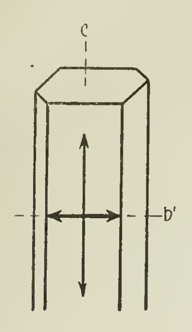


Fig. 3. Kristallform des Disthens ($Al Si_2 O_5$). Auf der Breitseite in Richtung *c* geringere Härte als in Richtung *b*.

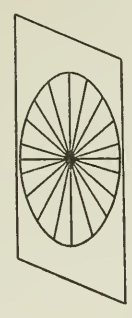


Fig. 4. Die Wärme pflanzt sich in verschiedener Richtung verschieden rasch fort. Die Isotherme (Kurve gleichen Wärmegrades) ist eine Ellipse. (Z. B. Spaltblatt von Gips.)

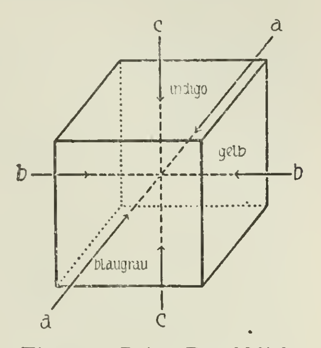


Fig. 5. Beim Durchblick durch den Cordieritwürfel in Richtung *aa* nimmt man eine blaugraue, in Richtung *bb* eine gelbe, in Richtung *cc* eine indigoblaue Farbe wahr.

Wir werden in der Kristallphysik viele Eigenschaften kennen lernen, die von der Richtung abhängig sind.

Ein Umstand bedarf indessen bereits hier besonderer Erwähnung, ist er es doch gerade, der im populären Sinne den Kristallbegriff verständlich macht. Zu den von der Richtung abhängigen Eigenschaften gehört nämlich auch die Wachstumsgeschwindigkeit. Wenn ein Kristallkeim in einer übersättigten Lösung weiter wächst, erfolgt die Anlagerung von Substanz nicht nach allen Richtungen mit gleicher Geschwindigkeit. Würde sie in jeder Richtung gleichmäßig und gleichförmig sein, so entstünde, wie leicht ersichtlich, ein kugelfömiges Gebilde. Nun erfolgt sie aber in verschiedenen Richtungen mit verschiedener Geschwindigkeit, und es erscheint wenigstens unter den gewöhnlichen Entstehungsbedingungen, als ob diese Geschwindigkeiten diskontinuierliche Funktionen der Richtungswinkel darstellen. Diskontinuierlich bedeutet: wenn in Richtung *hb* und *hc* der Fig. 6 zwei verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten vorhanden sind, so braucht im allgemeinen in der dazwischen gelegenen Richtung *he* die Wachstumsgeschwindigkeit keinen mittleren Wert zwischen der von *hb* und der von *hc* zu besitzen; sie kann viel größer (vielleicht unendlich groß) oder viel kleiner als eine der beiden anderen sein.

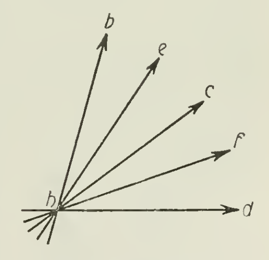


Fig. 6. Verschiedene nicht parallele Richtungen.

Das Resultat dieses Verhaltens ist, daß ein freiwachsender Kristall in allen Momenten des Wachstums von ebenen Flächen begrenzt erscheint, die ein konvexes Polyeder bilden. Die Normalen auf den einen Kristall schließlich begrenzenden Flächen erweisen sich als Richtungen minimaler Wachstumsgeschwindigkeiten. (Es wird darauf später näher eingegangen werden.)

Es zeigt sich nun, wie auch schon bei allen anderen besprochenen Eigenschaften kristallisierter Substanzen, daß dieses anisotrope Verhalten insofern ein gesetzmäßiges ist, als Substanzen mit gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichem spezifischem Gewicht unter gleichen Bedingungen und bei gleicher Orientierung genau das gleiche Verhalten aufweisen[1]. Da dann also die Richtungen der minimalen Wachstumsgeschwindigkeiten gleiche Winkel miteinander bilden, erscheinen derartige unter analogen Verhältnissen gebildete Kristalle von Flächen begrenzt, die ihrerseits gleiche Winkel miteinander einschließen.

Die Erkennung dieser Tatsachen stellte den ersten wichtigen Fortschritt in der Lehre von den Kristallen dar. Vorher hatte man die Kristallformen als zufällige Naturspiele beschrieben und abgebildet. 1669 stellte der Däne *Nikolaus Steno* in einem Büchlein „De solido intra solidum naturaliter contento" (Florenz) diese Konstanz der Winkelverhältnisse bei gleichen Substanzen fest, nachdem bereits *Konrad Geßner* (1516—1565) auf die Kristallwinkel aufmerksam gemacht hatte.

Die gesetzmäßige polyedrische Umgrenzung der freigewachsenen Kristalle ist eine so markante Eigenschaft, daß man zeitweilig den Begriff Kristall auf derartige, von natürlichen Flächen umgrenzte Individuen beschränkte. Nun kann aber diese Gestaltentwicklung durch äußere Einflüsse mehr oder weniger vollständig behindert werden, ohne daß natürlich die Phase als solche ihren anisotropen Charakter verliert. Da die Kristalle homogen sind, zeigt auch jedes Bruchstück eines ebenflächig begrenzten Kristalles das gleiche anisotrope physikalisch-chemische Verhalten wie der Gesamtkristall.

Eine derartige Beschränkung des Begriffes Kristall erscheint daher unzweckmäßig, auch wenn man für nicht polyedrisch begrenzte Teile den Begriff kristallinisch einführen wollte. Die freie Formentwicklung ist nur das Resultat einer der anisotropen Eigenschaften, ein Resultat, das unter bestimmten Umständen, eben denen des ungehinderten Wachstums, notwendigerweise eintreten muß. Das Wesen des Kristalles oder des kristallisierten Zustandes selbst ist aber die Anisotropie und Homogenität im allgemeinen. Dadurch unterscheidet sich der Kristall von Gasen und gewöhnlichen Flüssigkeiten[2].

---

[1] Eine leichte Einschränkung ist gegeben durch die Erscheinung der später zu besprechenden Enantiomorphie.

[2] Ausgenommen müssen nur die sogenannten „flüssigen Kristalle" werden, von denen hier, weil sie in der Mineralwelt keine Rolle spielen, nicht die Rede sein soll.

2. Der Kristall in Rücksicht auf die diskontinuierliche Struktur der Materie

Heute dürfen wir die diskontinuierliche Struktur der Materie als Erfahrungstatsache ansehen. Nach ihr ist in einem makroskopisch oder mikroskopisch homogen erscheinenden Körper die Masse nicht gleichmäßig im Raume verteilt, sondern in vielen einzelnen Stellen, den Massenteilchen, lokalisiert. Die Zentren dieser Massenteilchen besitzen in einem bestimmten Zeitmoment gewisse Abstände voneinander.

Das Atom ist der Typus eines derartigen Massenteilchens, man spricht daher auch von einer atomistischen Struktur der Materie. Die Atome können zu höheren Aggregathaufen oder Systemen, den Molekülen, zusammentreten. Anderseits bestehen sie selbst aus Elektronensystemen, und zwar nach der heutigen Auffassung aus einem die Masse vorwiegend repräsentierenden Kern von positiven Elektronen und einer Hüllregion von einer gleichen Zahl negativer Elektronen. Eine besondere Elektronenverteilung kommt den als Ionen bezeichneten Atomen zu. Die Abstände der Atomzentren sind etwa von der Größenordnung 10^{-8} cm, das heißt, $\frac{1}{100\,000\,000}$ cm. Das läßt es uns begreifen, daß sowohl für die makroskopische, als auch für die mikroskopische Betrachtung derartige Diskontinuen als Kontinuen erscheinen (Scheinkontinuen).

Wir fragen uns nun, wie sich von diesem Standpunkte aus der Begriff Kristall (oder kristallisierter Zustand) darstellt, und ob wir vielleicht gerade mit Hilfe dieser Vorstellungen uns ein Bild davon machen können, warum die Kristalle ein von der Richtung gesetzmäßig abhängiges Verhalten aufweisen.

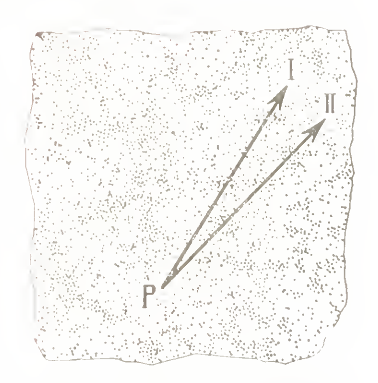


Fig. 7. Statistisch homogenes und isotropes, ungeordnetes Diskontinuum.

Es wird uns leicht verständlich sein, daß die physikalischen Eigenschaften von der Art der Verteilung der Atome und Elektronen abhängig sein müssen. Wenn wir, in einer bestimmten Richtung fortschreitend, nur wenig Massenteilchen treffen und die Anordnung der übrigen Massenteilchen um diese Richtung eine andere ist als um eine zweite, stärker mit Massenzentren besetzte Richtung, so werden wir von vornherein erwarten, daß auch das physikalische Verhalten in beiden Richtungen sich voneinander unterscheidet.

Nun ergibt eine einfache Überlegung, daß eine räumliche Anordnung diskreter Punkte oder Teilchen in lauter gleichen, von der Richtung unabhängigen Abständen unmöglich ist. Daraus wäre zu folgern, daß an und für sich eine diskontinuierlich struierte Materie ein anisotropes Verhalten aufweisen muß. Wir werden daher eher fragen, wie sich

von diesem Standpunkte aus Isotropie und Homogenität des Gas- und Flüssigkeitszustandes erklären lassen.

Wir müssen annehmen, daß in diesen Fällen die Massenteilchen in vollkommen ungeordneter Weise im Raume sich vorfinden Auch dann wird, wenn wir von einem bestimmten Punkte P aus (Fig. 7) in Richtung I oder II fortschreiten, die Zahl der längs einer bestimmten Strecke getroffenen Massenteilchen sowie die Anordnung der übrigen Massenteilchen um diese Strecke verschieden sein. Aber es ist uns infolge der Kleinheit der absoluten Entfernungen unmöglich, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln die Zustände zu erkennen, die auf einer nur wenige Atomabstände umfassenden Teilstrecke herrschen. Die Effekte, die wir studieren, sind Mittelwerte für Strecken von der Länge millionenfacher Atomabstände. Auf diese Erstreckungen hin ist infolge der Unordnung der tatsächliche Wechsel ein so vielfacher, daß die Mittelwerte auch für zwei verschiedene Richtungen sich praktisch gleich werden. Dazu kommt, daß sowohl im gasförmigen wie im flüssigen Zustande die Massenteilchen in ständiger Bewegung sind, daß das Bild der Verteilung von Augenblick zu Augenblick wechselt. Es kommen also in einem Zeitmoment auf der Strecke I Verhältnisse vor, die im nächsten Moment nahezu auf II verwirklicht sind usf. Das gewöhnliche isotrope Verhalten ergibt sich daher in beiden Fällen naturnotwendig als zeitlicher, räumlicher und zeitlichräumlicher Mittelwert.

Die Isotropie ist eine statistische. Auch die Homogenität ist keine reelle; von ihr läßt sich ebenfalls nur in statistischem Sinne sprechen. Wir werden in keinem Zeitmomente zwei mathematische Punkte finden, um die herum die Anordnung der in diesem Zeitmomente fixiert gedachten Massenteilchen genau gleich ist. Anderseits ist aber in dem ungeordneten Massenteilchensystem kein Teil vor dem andern irgendwie ausgezeichnet, die Mittelwertsbildungen werden hier wie dort gleich ausfallen.

Wir fragen uns nun, ob die Vorstellung eines reell homogenen Diskontinuums, das heißt eines Diskontinuums, in dem tatsächlich mehrere Punkte mit genau gleicher Massenverteilung vorkommen, zulässig ist, und welche Eigenschaften derartige Diskontinuen besitzen müssen.

Punkte, um welche die Anordnung der übrigen Punkte (beziehungsweise die Massenverteilung) genau gleich erscheint, ohne daß die Ausführungen irgend welcher Hilfsoperationen nötig sind, nennen wir identisch. Ob wir den einen oder den andern der identischen Punkte eines Diskontinuums betrachten, läßt sich unmöglich entscheiden.

Derartige identische Punkte müssen, das liegt im Wesen des Diskontinuums, gewisse Abstände voneinander besitzen. Das Diskontinuum selbst ist als unendlich ausgedehnt in Rechnung zu stellen, damit wir von den durch die Grenzflächen bedingten

Erscheinungen zunächst absehen können. Es ist das durchaus zulässig, da ja schon ein kleiner, 1 mm³ großer Kristall Kantenlängen von ca. 10000000 kleinsten Atomabständen besitzt — eine Zahl, die hinreichend groß erscheint, um diese vereinfachte Annahme vorläufig zu gestatten.

A_0 (Fig. 8) sei irgend ein Punkt eines derartigen reell homogenen Diskontinuums. Er kann Sitz des Schwerpunktes eines Massenteilchens, sagen wir eines Atomes, sein. In A_1 sei ein mit A_0 identischer Punkt. Ist dieser zweite Punkt mit dem ersten tatsächlich identisch, so muß er auch in gleicher Weise von identischen Punkten umgeben sein wie



Fig. 8. Reell homogenes, eindimensionales Diskontinuum (Punktreihe).

A_0, das heißt, wir müssen in der Richtung $A_0 A_1$ im Abstande $A_1 A_2 = A_0 A_1$ einen weiteren identischen A-Punkt vorfinden, nämlich A_2. Dieser verlangt wieder den mit A_0, A_1, A_2 identischen Punkt A_3 usf. Die Anordnung setzt sich von selbst längs der Geraden nach beiden Seiten ins Unendliche fort. Die identischen Punkte folgen in gleichen Abständen aufeinander. Die Abstände heißen **Identitätsabstände** oder **Perioden** in dieser Richtung, die ganze Punktfolge wird **Punktreihe** genannt.

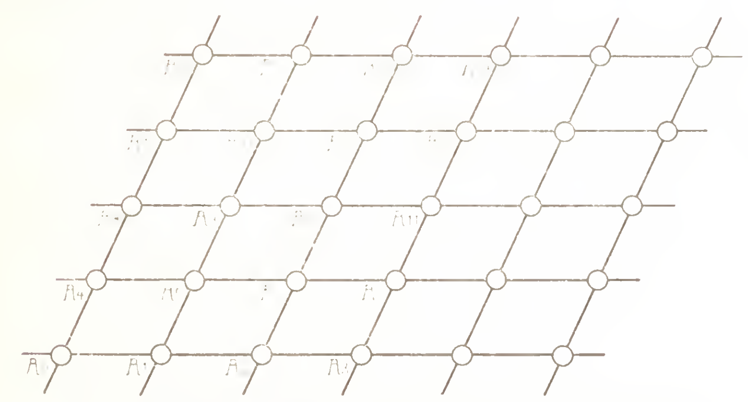


Fig. 9. Zweidimensionales, homogenes Diskontinuum (Netzebene).

Ist die reelle Homogenität eine zweidimensionale (Fig. 9), so finden wir auch in irgend einer zur Reihe $A_0 A_1 A_2 \ldots$ geneigten Richtung in einem gewissen Abstande, der nicht dem auf der Linie $A_0 A_1$ gleich zu sein braucht, einen mit A_0 identischen Punkt, z. B. A_4. Dann müssen aber notwendiger Weise Punkte vorhanden sein, die zu $A_1 A_2 A_3 \ldots$ genau so gelagert sind wie A_4 gegenüber A_0; denn andernfalls wäre die Anordnung um die Punktreihe $A_0 A_1 \ldots$ eine unterschiedliche, reelle Homogenität mithin nicht vorhanden. Es muß also der zu A_1 gehörige

Punkt A_5 in bezug auf A_1 dieselbe Entfernung haben wie A_4 von A_0, ferner in bezug auf A_4 dieselbe Entfernung wie A_1 von A_0; mit anderen Worten: die Verbindungslinien $A_0 A_4$ und $A_1 A_5$ sowie $A_0 A_1$ und $A_4 A_5$ sind parallel. In gleicher Weise, wie die Punktreihe $A_0 A_1 \ldots$ die Reihe $A_4 A_5 \ldots$ erfordert, erheischt diese eine Reihe $A_8 A_9 \ldots$ (Fig. 9), und diese wiederum die Reihe $A_{12} A_{13} \ldots$ usw. Alle die Punkte sind mit A_0 identisch. Aus der notwendigen Parallelität ihrer Verbindungslinien geht hervor, daß sie die Eckpunkte eines Netzsystems von Parallelogrammen bilden, das Netzgitter genannt wird. Die Ebene heißt Netzebene. Betrachten wir Fig. 9 näher, so sehen wir, daß in verschiedenen Richtungen die Identitätsabstände oder Perioden

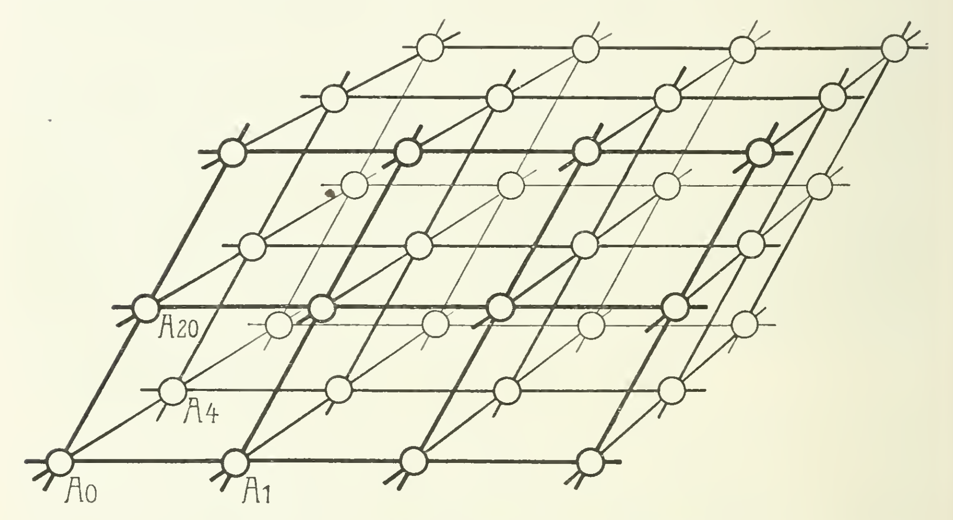


Fig. 10. Das Raumgitter. Reell homogenes, dreidimensionales Diskontinuum.

verschieden sind, daß sie aber in parallelen Richtungen einander gleich bleiben. So ist beispielsweise die Identitätsperiode in Richtung der Diagonalen $A_0 A_5$ durch die Abstände $A_0 A_5 = A_5 A_{10} = A_{10} A_{15}$ usw. gegeben, in Richtung $A_0 A_9$ durch $A_0 A_9 = A_9 A_{18}$ usw. Wir sehen auch, daß große und kleine Perioden miteinander abwechseln, insbesondere, daß, je geringer die Neigung einer Richtung zu einer nächsten, dicht besetzten Punktreihe ist, desto größer die Periode wird. Die Identitätsperioden sind nicht kontinuierliche, sondern diskontinuierliche Funktionen der Richtungswinkel.

Ist, wie bei einem körperlich homogenen Gebilde, die Homogenität dreidimensional, so müssen mit den A-Punkten identische Punkte auch über und unter der gezeichneten Netzebene auftreten. Es wird leicht abzuleiten sein, daß die identischen Punkte dann angeordnet sind, wie es etwa Fig. 10 zeigt, das heißt, sie stellen Eckpunkte von gleich

großen, parallel aneinander gereihten Parallelepipeden dar. Eine derartige Punktanordnung nennt man Raumgitter oder Punktgitter. Wenn, wie wir stillschweigend vorausgesetzt haben, $A_0 A_1$, $A_0 A_4$ und $A_0 A_{20}$ die kürzesten Identitätsabstände sind, so ist das konstruktiv erhaltene System einander identischer Gitterpunkte ein vollständiges. Es gibt dann außer den Raumgitterpunkten keine weiteren mit A_0 identischen Punkte.

Tritt im Innern eines Raumgitters ein Punkt (P) auf, so muß dieser notwendig in jedem Teilparallelepiped in der gleichen Lage wiederkehren, damit die Identität der A-Punkte erhalten bleibt. Demgemäß bilden die P-Punkte unter sich ein Raumgitter, das dem der A-Punkte kongruent, nur parallel verschoben ist. Es gelten auch ins Dreidimensionale übertragen die Sätze, daß auf parallelen Geraden die Identitätsabstände

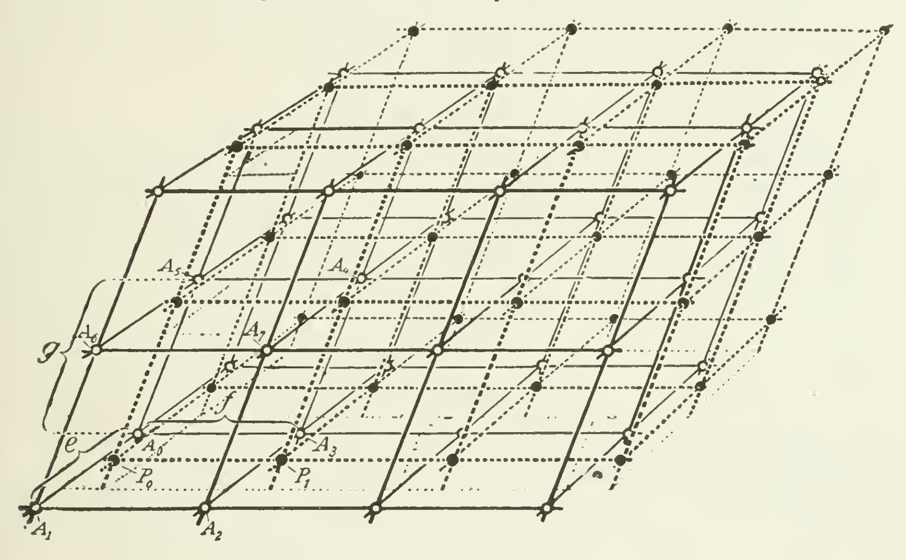


Fig. 11. Reell homogenes Diskontinuum mit zwei eingezeichneten Identitätsscharen von Punkten. (Kreise = A-Schar, schwarze Punkte = P-Schar.)

gleich sind, und daß diese Perioden diskontinuierliche Funktionen der Richtungswinkel darstellen. Keine zwei Punkte im Innern eines Parallelepipeds sind einander identisch, da die Punkte aller Identitätsscharen Parallelepipede von gleichem Volumen bilden. Aus dem gleichen Grunde fällt von jeder Identitätsschar von Punkten ein und nur ein Punkt in ein Parallelepiped mit den drei kürzesten Identitätsabständen als Kanten (Fig. 11).

Ein derartiges Parallelepiped umfaßt also den ganzen Raum der Nichtidentität, es ist ein sogenannter Gitterfundamentalbereich.

Reell homogene Diskontinuen sind somit vorstellbar. Ihre Eigenschaften lassen sich genau angeben. Identische Punkte (z. B. gleiche und gleichorientierte Massenteilchen) sind in Raumgittern angeordnet. Die Identitätsabstände sind von der Richtung und einzig von der Richtung abhängig. Derartige materielle, reell homogene Diskontinuen müssen

in physikalischer Hinsicht ein gesetzmäßiges anisotropes Verhalten aufweisen, sofern das Verhalten in irgend einer Richtung von den in dieser Richtung vorhandenen Identitätsabständen (Massenteilchenabständen) abhängig ist. Homogene Diskontinuen dieser Art sind also sehr wohl geeignet, das Wesen des kristallisierten Zustandes verständlich zu machen.

Die Übereinstimmung würde indessen noch nicht die Behauptung gestatten, daß die Kristalle in Tat und Wahrheit reell homogene Diskontinuen, beziehungsweise daß die Massenteilchen in Kristallen in Raumgittern angeordnet sind. Allein wir werden später sehen, daß diese einzige Voraussetzung es uns ermöglicht, die gesamte geometrische Kristallographie abzuleiten; wir werden auch erfahren, daß neuerdings der unmittelbare experimentelle Nachweis der Raumgitterstruktur der Kristalle gelungen ist. Im Hinblick darauf dürfen wir schon jetzt definieren:

Kristalle sind reell homogene Diskontinuen. Die Homogenität tritt in Form einer dreifach periodischen Wiederholung der Identität auf. Daß Diskontinuen mit den kürzesten Massenteilchenabständen von der Größenordnung 10^{-8} cm für die bloß makroskopische und mikroskopische Betrachtung Scheinkontinuen bleiben, ist selbstverständlich.

3. Die den Kristallen zukommenden Deckoperationen und Symmetrieelemente

Wenn wir eine Reihe von freigewachsenen, kristallisierten Mineralien betrachten, werden wir sehr bald erkennen, daß die polyedrische Umgrenzung nur eine ungenügende Charakteristik darstellt; wir finden häufig noch einen Rhythmus im Bau der Kristalle, der allerdings von Art zu Art wechselt. Untersuchen wir beispielsweise mehrere unter verschiedenen Bedingungen entstandene Kristalle von Calcit ($CaCO_3$) s. Fig. 12 ff., so sehen wir zunächst, daß alle um eine bestimmte Richtung (die in den Figuren senkrecht gestellt und mit *cc* bezeichnet ist) dreifach oder gar sechsfach rhythmisch gebaut erscheinen. Wenn wir beispielsweise von einem durch Fig. 12 dargestellten Körper an der oberen Ecke die von je zwei Flächen gebildeten Winkel messen, so finden wir, daß sie gleich groß sind. Eine derartige geometrische Regelmäßigkeit oder gesetzmäßige Wiederholung wird als Symmetrieeigenschaft des betreffenden Körpers beschrieben. Denken wir uns irgend einen der oben gezeichneten Kristalle um die *cc*-Richtung im Betrage von $\frac{360^0}{3} = 120^0$ gedreht, so sieht er genau gleich aus wie vorher. Operationen (in diesem Falle die Drehung), die einen Körper mit sich selbst zur Deckung bringen, heißen Deckoperationen. Die Ausführung der Deckoperationen ist an gewisse Elemente gebunden (die

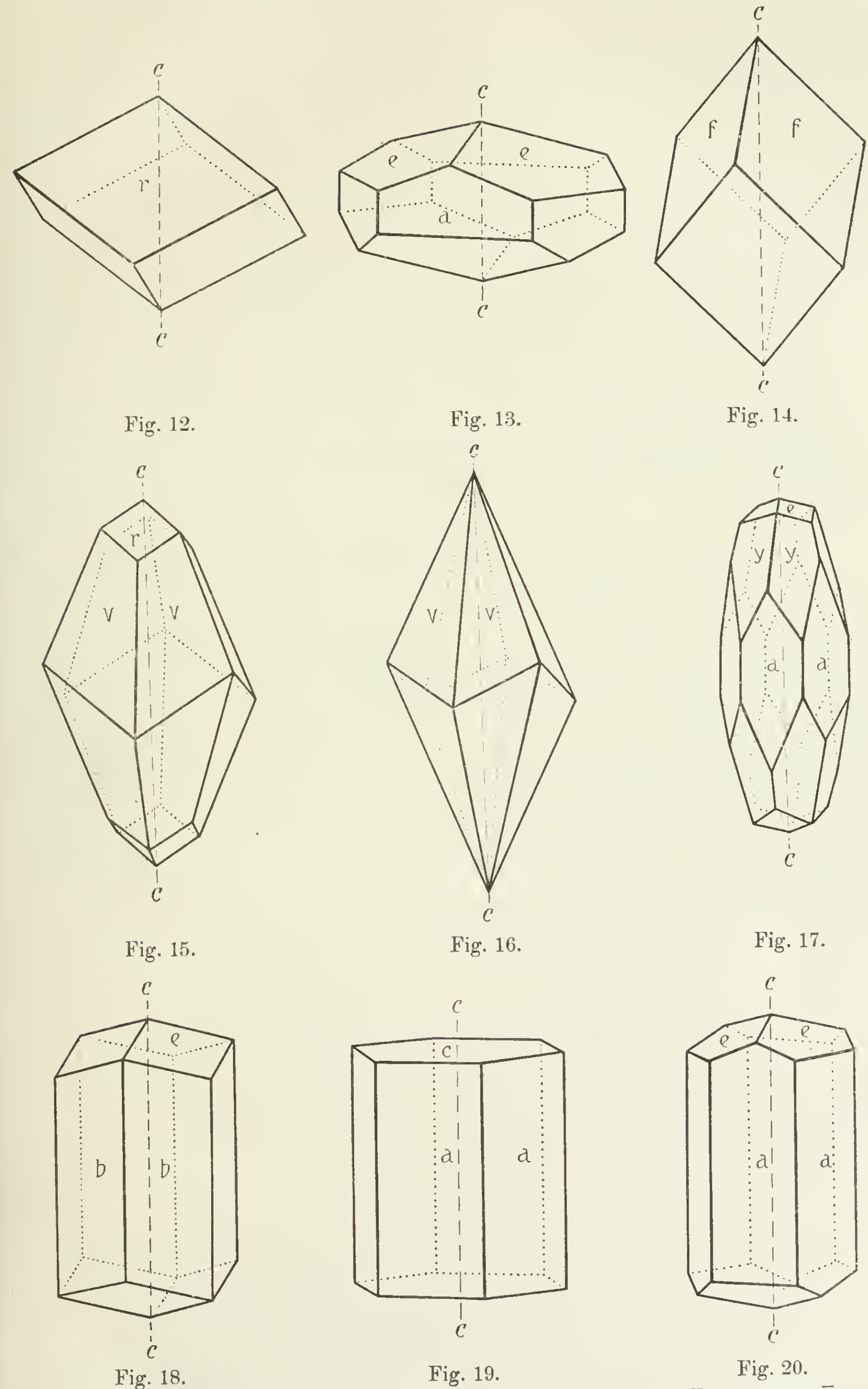


Fig. 12. Fig. 13. Fig. 14.

Fig. 15. Fig. 16. Fig. 17.

Fig. 18. Fig. 19. Fig. 20.

Calcitkristalle (Kalkspat): $r = \langle 10\bar{1}1 \rangle$, $a = \langle 10\bar{1}0 \rangle$, $e = \langle 01\bar{1}2 \rangle$, $f = \langle 02\bar{2}1 \rangle$, $v = \langle 21\bar{3}1 \rangle$, $y = \langle 32\bar{5}1 \rangle$, $b = \langle 11\bar{2}0 \rangle$, $c = \langle 0001 \rangle$.

Deckoperation der Drehung beispielsweise an die Richtung *cc*); diese Elemente heißen Symmetrieelemente.

Wenn, wie im genannten Beispiel des Calcites, die Flächenbegrenzung der Kristalle gewissen Symmetriegesetzen unterworfen ist, so kann nach dem Seite 8 Gesagten ein derartiges Verhalten offenbar nur dadurch zustande kommen, daß die Wachstumsgeschwindigkeiten im selben rhythmischen Wechsel einander gleich sind. Wir haben aber die Vorstellung gewonnen (siehe Seite 9), daß das physikalisch-chemische Verhalten in einer Richtung (also auch der des Wachstums) von den Massenteilchenabständen und Anordnungen in und um diese Richtung abhängig ist. In jeder Beziehung gleiches Verhalten wird gleiche Abstände und Anordnungen verlangen. Wir müssen daher die in der äußeren Kristallform zum Ausdruck kommende Symmetrie auch in der Raumgitterstruktur und der Massenverteilung wahrnehmen können, sie hat ihre eigentliche Ursache in den Symmetriequalitäten des zugehörigen Diskontinuums.

Um die mannigfaltigen Symmetrieeigenschaften der Kristalle verstehen zu können, muß zunächst allgemein untersucht werden, in welcher Weise wir die Deckoperationen beziehungsweise die Symmetrieelemente zu klassifizieren haben. Ist dieser allgemeine Überblick erhalten worden, so werden wir uns fragen, welche Symmetrieelemente mit den Bedingungen verträglich sind, die ein homogenes Diskontinuum darbietet, und in welchen Kombinationen die Symmetrieelemente auftreten können. Beide Aufgaben sind rein mathematischer Art. Um so überraschender ist es, daß es uns auf diese Weise gelingt, eine vollkommene Übersicht über eine unerschöpflich scheinende Fülle von Beobachtungsmaterial zu erhalten. — Die Operationen, die einzeln oder in Kombination Deckoperationen eines Gebildes sein können, sind:

a) Parallelverschiebungen,
b) Drehungen,
c) Spiegelungen.

Die Drehungen erfolgen um bestimmte Richtungen, die Symmetrieachsen. Ebenen, an denen gespiegelt wird, heißen Symmetrieebenen. Symmetrieebenen und Symmetrieachsen stellen einfachste Formen von Symmetrieelementen dar.

a. Die Parallelverschiebung

Aus der Ableitung homogener Diskontinuen und der Definition identischer Punkte folgt, daß jede Parallelverschiebung eines homogenen Diskontinuums (Raumgittersystems), die einen Punkt in einen andern Punkt seiner Identitätsschar überführt, das gesamte Diskontinuum mit sich selbst zur Deckung bringt, somit eine Deckoperation ist. Elemente irgend welcher Art, die bei Ausführung von Deckoperationen

ineinander übergeführt werden, heißen einander **gleichwertig**. Die einander identischen Punkte eines homogenen Diskontinuums sind somit zugleich einander gleichwertig.

b. Die Drehung

Betrachten wir nun die durch Fig. 21 dargestellte Netzebene, wobei wieder vorzustellen ist, daß sich das Gitterpunktsystem nach allen Richtungen hin bis ins Unendliche ausdehnt. Es handelt sich um ein besonderes Gitternetz von quadratischen Maschen. Beziehungsweise jedes Massenteilchen ist in vier senkrecht aufeinander stehenden Richtungen in gleichen Abständen von identischen Massenteilchen umgeben. Nehmen wir zur Fixierung eines Beispiels an, daß in den einander identischen A-Punkten identische Massenteilchen von kugeliger Gestalt ihren Sitz haben, von einer Gestalt also, die an sich keine Richtungsverschiedenheiten besitzt.

Denken wir uns das Netz irgendwie derart parallel verschoben, daß irgend ein A-Punkt auf einen andern A-Punkt fällt, so gilt dies auch für alle übrigen Punkte der Identitätsschar. Die Parallelverschiebung um einen solchen Betrag stellt eine Deckoperation dar. Man nennt eine derartige Parallelverschiebung **Translation**.

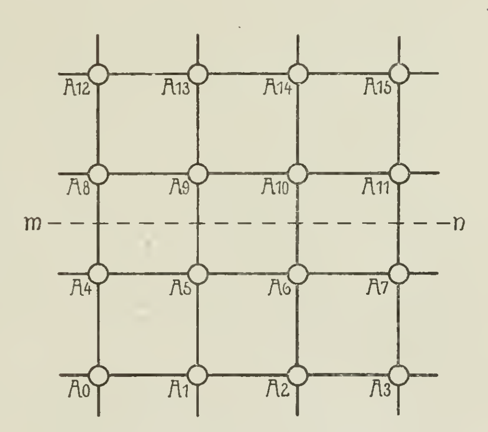


Fig. 21. Quadratisches Gitternetz.

Das dargestellte Netz erlaubt aber noch weitere, anders geartete Deckoperationen. Da alle Maschenseiten einander gleich sind und die Winkel zwischen den gleich großen Perioden 90° betragen, kann man sich das Netz um eine auf der Ebene in einem A-Punkt errichtete Normale um 90° oder 90° + 90° oder 90° + 90° + 90° **gedreht** denken, mit dem jeweiligen Effekt, daß wieder vollständige Deckung eintritt. Es fällt nach den Drehungen jedes A-Teilchen auf eine Stelle, wo vorher ein A-Teilchen war. Selbstverständlich wäre auch die Drehung von 90° + 90° + 90° + 90° = 360° eine Deckoperation. Jeder Punkt kehrt dann in seine Ausgangslage zurück.

Die beispielsweise vom Punkte A_5 ausgehenden vier Richtungen A_5—A_6, A_5—A_1, A_5—A_4, A_5—A_9 sind einander gleichwertig, die Identitätsabstände auf ihnen sind gleich groß, die Anordnungen um sie herum sind voneinander nicht unterscheidbar. Überhaupt kommen jeder in der Ebene angenommenen Richtung in dieser Ebene drei weitere gleichwertige Richtungen zu, die im Winkelabstand von 90°, 180° und 270° zu ihr stehen.

Deckstellungen sind hier somit durch Drehungen erhalten worden. Die Symmetrieachse, um die gedreht werden mußte, heißt Drehungsachse oder Gyre. Die Drehungsachsen werden nach der Größe der Drehwinkel unterschieden. Die Drehwinkel können in Bruchteilen von 360^0 als $\frac{360^0}{n}$ dargestellt werden. Das n, das dem kleinsten Drehwinkel entspricht, bestimmt die Zähligkeit der Achse. So heißen die genannten Drehungsachsen der Fig. 21 vierzählige Drehungsachsen (kleinster Drehwinkel $\frac{360^0}{4} = 90^0$).

Analoge Wortbildungen sind tetragonale Achse oder Tetragyre. In der nachstehenden Tabelle sind die, wie wir später sehen werden, mit einem homogenen Diskontinuum einzig verträglichen, verschiedenartigen Achsen unter Angabe der Drehwinkel, der Bezeichnungen und der Symbole zusammengestellt.

Tabelle 1

Benennungen	Deckoperationen entsprechende Drehwinkel		Symbole
Zweizählige Achse, digonale Achse, Digyre	180^0, 360^0	$180^0 = \frac{360^0}{2}$	()
Dreizählige Achse, trigonale Achse, Trigyre	120^0, 240^0, 360^0	$120^0 = \frac{360^0}{3}$	△
Vierzählige Achse, tetragonale Achse, Tetragyre	90^0, 180^0, 270^0, 360^0	$90^0 = \frac{360^0}{4}$	□
Sechszählige Achse, hexagonale Achse, Hexagyre	60^0, 120^0, 180^0, 240^0, 300^0, 360^0	$60^0 = \frac{360^0}{6}$	⬡

Die Figuren 12—20 der Calcitkristalle werden jetzt leicht erkennen lassen, daß dort die *cc*-Richtungen Trigyren, das heißt dreizählige Drehungsachsen sind.

c. Die Spiegelung

Eine von der Drehung grundsätzlich verschiedene Deckoperation ist die Spiegelung. Betrachten wir den Kristall Fig. 22, der eine häufig auftretende Form des Minerals Diopsid $CaMg(SiO_3)_2$ darstellt. Wir sehen, daß die schraffiert gezeichnete Hilfsebene den Kristall derartig symmetrisch teilt, daß linke und rechte Seite in bezug auf die Ebene Spiegelbilder zueinander sind. Denken wir uns den Kristall an einer dazu parallelen Ebene gespiegelt, so ist das Spiegelbild dem Original in bezug auf Stellung und Orientierung vollkommen gleich. Spiegelbild und Original decken sich. Die Spiegelung an der Ebene ist eine Deckoperation. Die Ebene heißt Symmetrieebene, beziehungsweise in diesem speziellen Falle Spiegelebene. Kehren wir

nun zur Fig. 21, dem quadratischen Netzebenensystem zurück, so lassen sich in der Netzebene leicht Spuren von senkrecht darauf stehenden Spiegelebenen erkennen. Die Spiegelung an einer Ebene, die senkrecht auf der gezeichneten steht und diese beispielsweise in $A_{13} A_9 A_5 A_1$ schneidet, entspricht einer Deckoperation. Das gleiche gilt aber auch von einer Spiegelung an der Ebene $A_0 A_5 A_{10} A_{15}$, an der Ebene mn und an anderen leicht ersichtlichen Ebenen. Durch die Spiegelung wird jeder Richtung eine neue gleichwertige Richtung zugeordnet, indem eben die erste durch die Spiegelung in die zweite übergeht. Die gleichwertigen Richtungen stehen in bezug auf die Symmetrieebene spiegelbildlich zueinander.

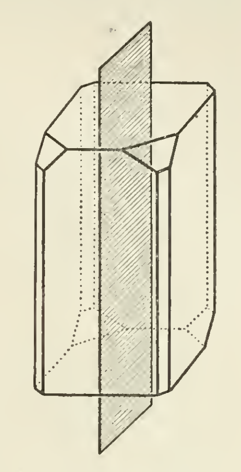


Fig. 22. Kristall mit Spiegelebene. (Diopsid mit den Flächenformen ⟨010⟩, ⟨100⟩, ⟨110⟩, ⟨001⟩ ⟨111⟩.)

Es ergibt sich also, daß an homogenen Diskontinuen Symmetrieeigenschaften auftreten, wenn die diskreten Teilchen in besonders regelmäßiger Weise angeordnet sind (beispielsweise in quadratischen Netzen).

Wohl gilt der Satz, daß in homogenen Diskontinuen nicht in allen Richtungen die Identitätsabstände und nicht um alle Richtungen die Anordnungen einander gleich sein können, aber es ist, wie gerade Fig. 21 zeigt, sehr wohl möglich, daß einzelne Richtungen sich in diesen Beziehungen gleich verhalten, daß sie einander gleichwertig sind. Dann erscheint das homogene Diskontinuum symmetrisch gebaut, und auch auf Scheinkontinuen bezogen müssen die gleichwertigen Richtungen gleiches Verhalten aufweisen. Dem Diskontinuum kommen in solchen Fällen Deckoperationen zu, die durch Überführung der Richtungen in ihre gleichwertigen das Gesamtbild zur Deckung bringen. Ihnen entsprechen Symmetrieelemente, an denen die Operationen ausgeführt werden müssen. Um es zur Präzisierung der Vorstelluugen vorweg zu nehmen: mathematische Untersuchungen zeigen, daß die höchste Zahl der einander gleichwertigen verschiedenen Richtungen in einem homogenen Diskontinuum 48 sein kann.

Translationen, Drehungen und Spiegelungen stellen die Elemente derjenigen Operationen dar, die Deckoperationen sein können. Sie sollen einfache Deckoperationen genannt werden. Gleicherweise werden Drehungsachsen und Spiegelebenen als einfache Symmetrieelemente bezeichnet. Es ist nun aber auch möglich, daß diese Operationen nicht einzeln, sondern erst in Kombination miteinander Deckoperationen darstellen, wobei man erhält:

Parallelverschiebung + Drehung = Schraubung.

Parallelverschiebung + Spiegelung = Gleitspiegelung.

Drehung + Spiegelung = Drehspiegelung.

Nicht die Einzeloperationen, sondern die als Schraubung, Gleitung oder Drehspiegelung bezeichneten Doppeloperationen sind jetzt Deckoperationen. Dementsprechend werden sie zusammengesetzt genannt.

d. Die Schraubung

Betrachten wir die Fig. 23, die analog der Fig. 21 ist, nur daß jetzt an Stelle der einfachen kugeligen Massenteilchen ein relativ nahe beieinander liegendes Aggregat von vier Teilchen sich im quadratischen Netze wiederholt. Die Zentren aller Teilchen liegen in einer Ebene, jedes Teilchen, wie auch der Schwerpunkt aller vier, wiederholt sich im quadratischen Netze gleicher Periode. Ohne Schwierigkeiten wird

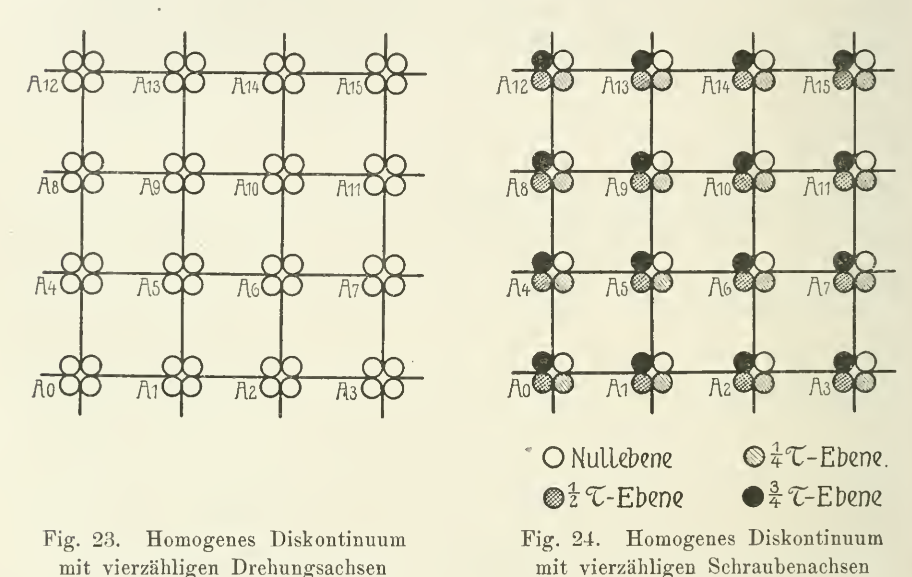


Fig. 23. Homogenes Diskontinuum mit vierzähligen Drehungsachsen (Tetragyren).

Fig. 24. Homogenes Diskontinuum mit vierzähligen Schraubenachsen (Tetrahelicogyren).

man erkennen, daß der Fig. 23 die gleichen Deckoperationen zukommen wie der Fig. 21. Die Netzebenennormalen in den A-Punkten sind wieder vierzählige Drehungsachsen, Tetragyren.

Jetzt betrachten wir die analog gebaute Fig. 24. Wiederum stellen die vier Teilchen kugelförmige, gleichartige Massenteilchen dar. Aber (die verschiedene Schraffur soll das andeuten) die Zentren von je vier zusammengehörigen Teilchen liegen nicht in ein und derselben Ebene (die Figur stellt die Projektion der Teilchen in die Zeichenebene dar). Vier in gleichen Abständen übereinander liegende Massenteilchen sind zu unterscheiden. In der Grundebene liegen die weißgelassenen Kreischen, im Abstande $\frac{\tau}{4}$ darüber die schwachschraffierten, im Abstande $\frac{2\tau}{4}$ die starkschraffierten und im Abstande $\frac{3\tau}{4}$ die ausgefüllten Kreischen.

Nach τ selbst würde wieder eine der Grundebene analog gebaute Ebene folgen usw. Sowohl in der Ebene, wie normal dazu, wäre die Wiederholung bis ins Unendliche fortgeführt zu denken.

Die regelmäßige, symmetrische Anordnung eines derartigen Raumgittersystems ist evident. Wiederum finden wir, daß je vier in den Massenebenen liegende, jeweilen senkrecht aufeinander stehende Richtungen gleiche Identitätsabstände besitzen. Die Drehung von 90^0 um eine Normale durch die A-Punkte stellt aber für sich allein keine Deckoperation mehr dar, denn nach einer Drehung würden die entsprechenden Teilchen nicht aufeinander, sondern in Abständen von $\frac{n\tau}{4}$ übereinander fallen. Man müßte schon um viermal $90^0 = 360^0$ drehen, um Deckung zu erreichen. Anderseits ist die Parallelverschiebung um $\frac{\tau}{4}$ senkrecht zur Ebene keine Decktranslation, sondern erst die Translation um τ, den Identitätsabstand normal zu der gezeichneten Ebene, würde eine solche sein.

Denkt man sich nun aber die Drehung um 90^0 und die Parallelverschiebung von $\frac{\tau}{4}$ gleichzeitig ausgeführt, so fallen offenbar alle ersten Teilchen auf die zweiten Teilchen, alle zweiten Teilchen auf die dritten Teilchen, alle dritten Teilchen auf die vierten Teilchen; vollständige Deckung tritt ein. Zu gleichem Ziele gelangt man bei Drehung von $90^0 + 90^0 = 180^0$ und gleichzeitiger Verschiebung um $\frac{\tau}{4} + \frac{\tau}{4} = \frac{2\tau}{4}$, ebenso bei Drehung um 270^0 und Parallelverschiebung um $\frac{3\tau}{4}$. Jede Weiterdrehung um 90^0 verbunden mit einer Parallelverschiebung um $\frac{\tau}{4}$ stellt somit eine Deckoperation dar. Die zusammengesetzte Bewegung kann als Schraubung bezeichnet werden; die in den A-Punkten einstechenden Symmetrieachsen werden Schraubenachsen, und zwar in diesem Falle vierzählige oder tetragonale Schraubenachsen, Tetrahelicogyren genannt.

Natürlich gibt es auch digonale, trigonale, hexagonale usw. Schraubenachsen.

Bei der den Schraffuren in Fig. 24 gegebenen Deutung mußten wir mit der Parallelverschiebung von $\frac{\tau}{4}$ eine Drehung von 90^0 im Uhrzeigersinne (von oben gesehen) ausführen, um Deckstellung zu erhalten. Deuten wir die Schraffuren im entgegengesetzten Sinne (das ausgefüllte Kreischen der untersten, das leergelassene der im Abstande $\frac{3\tau}{4}$ darüber liegenden Ebene angehörig), so müßte die zur Parallelverschiebung $\frac{\tau}{4}$ gehörige Drehung im entgegengesetzten Sinne erfolgen. Es mag gut sein, zwei derartig sich verschieden verhaltende Achsen gesondert nebeneinander zu zeichnen (Fig. 25).

Der Unterschied in den Deckbewegungen entspricht dem Unterschied zwischen linkem und rechtem Windungssinne von Schrauben. Deshalb nennt man auch die Achse 25a linke, die Achse 25b rechte tetragonale Schraubenachse. Die Anordnungen der Teilchen um die Achsen sind, wie Fig. 25 a und b zeigt, spiegelbildlich zueinander in bezug auf eine außenstehende, zwischen beiden Achsen befindliche Spiegelebene. Zwei Figuren oder Gebilde, die in einem derartigen Verhältnis zueinander stehen (z. B. auch linke zur rechten Hand) nennt man einander enantiomorph.

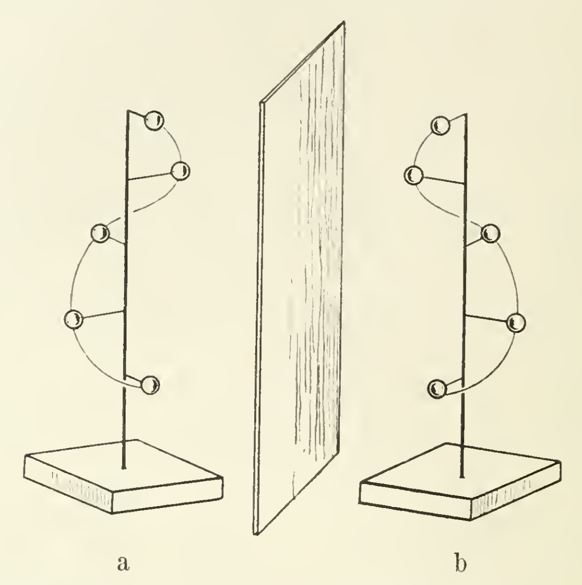


Fig. 25. Linke (25a) und rechte (25b) vierzählige Schraubenachse.

e. Die Gleitspiegelung

Es wird keine Schwierigkeiten bereiten, zu erkennen, daß in Fig. 26a die auf der Netzebene senkrecht stehenden Ebenen mit den Spuren $A_1 A_7$; $A_2 A_8$; $A_3 A_9$ usw. Spiegelebenen sind. Jedes Teilchen *1* wird durch die Spiegelung in ein Teilchen *2* übergeführt und umgekehrt. Die Teilchen *1* und *2* bilden jeweilen für sich Netze, die dem gezeichneten kongruent (doch parallel verschoben) sind.

Das letztere nimmt man ebenfalls in Fig. 26b wahr. Auch hier gehört zu jedem Teilchen *1* in gleichem Abstand auf der andern Seite der oben genannten Ebenen ein Teilchen *2*. Die Spiegelung für sich an diesen Ebenen würde aber keine Deckoperation sein, ebensowenig eine Parallelverschiebung um $\frac{\tau}{2}$ für sich. Wir sehen jedoch deutlich, daß linke und rechte Seite der oben genannten Ebenen spiegelbildlich zueinander stehen, wenn mit der Spiegelung gleichzeitig um $\frac{\tau}{2}$ parallel verschoben wird. In der Tat, spiegeln wir beispielsweise die linke Seite der Normalebene mit der Spur $A_2 A_8$ an dieser Ebene unter gleichzeitiger

Translation von $\frac{\tau}{2}$, so fällt jedes Teilchen *1* auf ein Teilchen *2*, das Diskontinuum kommt mit sich selbst zur Deckung. Spiegeln wir unter gleichsinniger Parallelverschiebung von $\frac{\tau}{2}$ zurück, so fallen die ursprünglichen Teilchen *1* wieder auf Teilchen *1*, die Teilchen *2* auf Teilchen *2*. Ausgangsgebilde und Operationsprodukt decken sich. Derartige Deckoperationen heißen Gleitspiegelungen, die zugehörigen Symmetrieebenen werden Gleitspiegelebenen genannt.

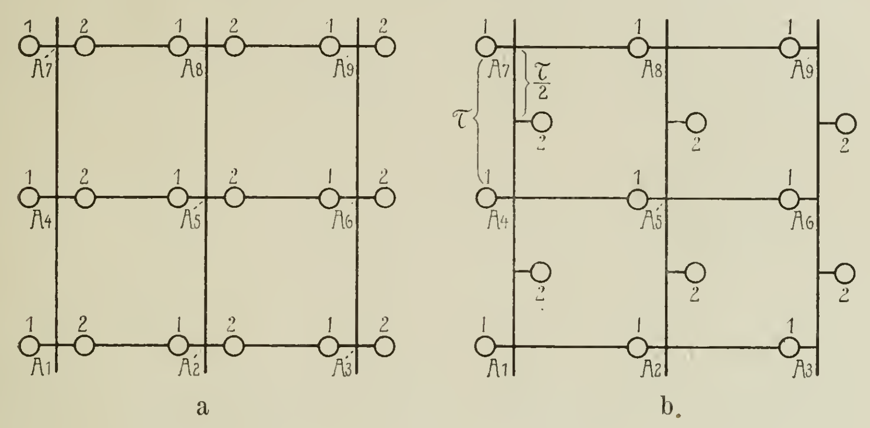


Fig. 26. Spiegelebenen (26a) und Gleitspiegelebenen (26b).

f. Die Drehspiegelung

Bei der Drehspiegelung besteht die Deckoperation in einer Drehung um eine Achse bei gleichzeitiger Spiegelung an einer auf ihr senkrecht stehenden Ebene. Drehung für sich allein um den betreffenden Winkelbetrag würde ebensowenig Deckstellung herbeiführen, wie Spiegelung allein. Die Achse heißt Drehspiegelachse oder Achse zweiter Art (Gyroide), die dazu gehörige Normalebene Drehspiegelebene. Die Unterscheidung der Gyroiden erfolgt nach dem n des kleinsten zur Spiegelung gehörigen Drehwinkels von $\frac{360^0}{n}$.

Zur Erläuterung wollen wir verschiedene Gyroiden näher betrachten. Wir benutzen dazu eine den Figuren 25 analoge Darstellung, indem ein Punkt oder Teilchen in allen gleichwertigen Lagen eingezeichnet wird. In Fig. 27 sei die Vertikalrichtung eine Hexagyroide (sechszählige Drehspiegelachse), die perspektivisch gezeichnete Horizontalebene die zugehörige Drehspiegelebene. Der Punkt *1* wird durch Drehung von 60^0 und gleichzeitige Spiegelung an der Drehspiegelebene in Punkt *2*, der Punkt *2* in den Punkt *3*, der Punkt *3* in *4*, *4* in *5*, *5* in *6*, *6* in *1* übergeführt. Man erkennt, daß notwendigerweise jede Hexagyroide zugleich Trigyre sein muß. Das für die Hexagyroide verwendete Symbol bringt dies zum Ausdruck.

Fig. 28 stellt die sogenannte Spaltform des Calcites ($CaCO_3$) dar. Man sieht, daß zu jeder Fläche im Drehwinkel von 60^0 um *cc* eine Fläche gehört, die spiegel-

bildlich in bezug auf eine Ebene senkrecht zur Achse *cc* ist. Diese ist Hexagyroide und gleichzeitig Trigyre.

Eine Tetragyroide (zur Spiegelung gehöriger Drehwinkel $\frac{360^\circ}{4}$) ist in Fig. 29 zur Darstellung gebracht. Wird Punkt *1* um 90° gedreht und an der Drehspiegelebene

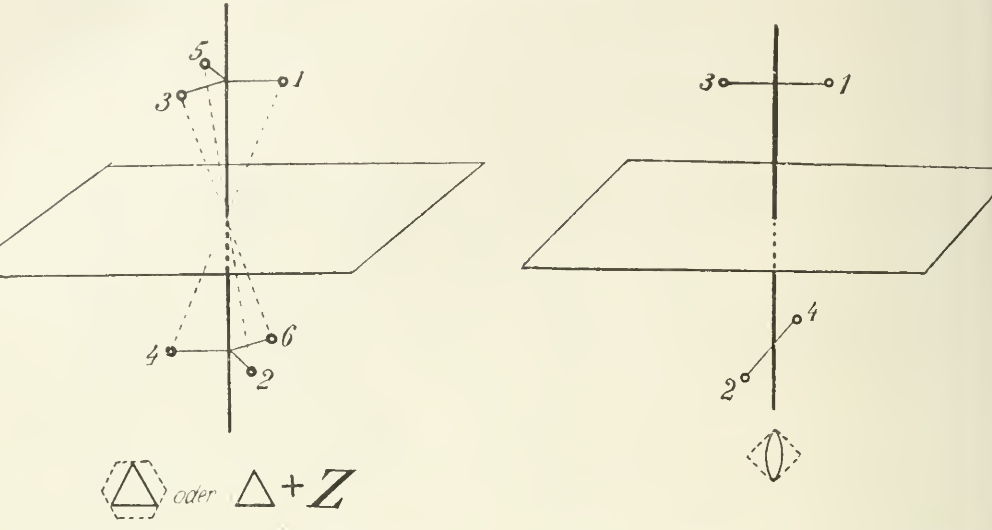


Fig. 27. Hexagonale Drehspiegelachse = Trigonale Drehungsachse + Symmetriezentrum.

Fig. 29. Tetragonale Drehspiegelachse.

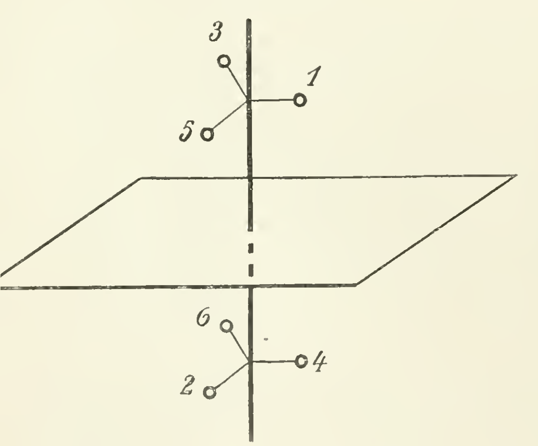


Fig. 31. Die Trigyroide ist eine Trigyre mit senkrecht darauf stehender Spiegelebene.

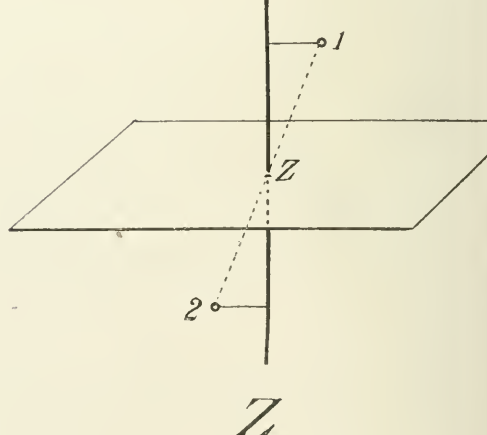


Fig. 32. Symmetriezentrum (Inversionszentrum) oder digonale Drehspiegelachse.

gespiegelt, so kommt er auf Punkt *2* zu liegen, *2* selbst gelangt nach *3*, *3* nach *4*, *4* nach *1*. Alle Punkte kommen mit gleichwertigen zur Deckung. Jede Tetragyroide ist zugleich eine Digyre. Dies soll auch das Symbol (siehe Fig. 29 unten) andeuten. Die *cc*-Richtung des Kristallmodells von Fig. 30 ist eine Tetragyroide.

Betrachten wir nun die Trigyroide (Fig. 31), bei der zu einer Drehung von 120° eine Spiegelung gehört. Punkt *1* wird in *2* übergeführt, *2* in *3*, *3* aber in eine neue Lage *4*, *4* in *5*, *5* in *6* und erst *6* wieder in *1*. Wir sehen, daß die Trigyroide nichts anderes darstellt als eine Trigyre + eine senkrecht darauf stehende wirkliche Spiegelebene (Fig. 31). Es liegt kein Grund vor, das Resultat nicht in dieser Weise als Kombination zweier selbständiger einfacher Deckoperationen zu beschreiben. Man wird daher im allgemeinen nicht von Trigyroiden sprechen.

Wenn der zur Spiegelung gehörige Drehwinkel 180° ist, liegt eine Digyroide vor, eine digonale oder zweizählige Drehspiegelachse. Fig. 32 stellt sie dar. Es gehört dann zu jedem Punkt *1* ein Punkt *2* derart, daß die Verbindungslinie durch den Schnittpunkt von Achse und Ebene halbiert wird. Das gleiche würden wir wahrnehmen, wenn bei unverändert bleibendem Schnittpunkt Achsen-

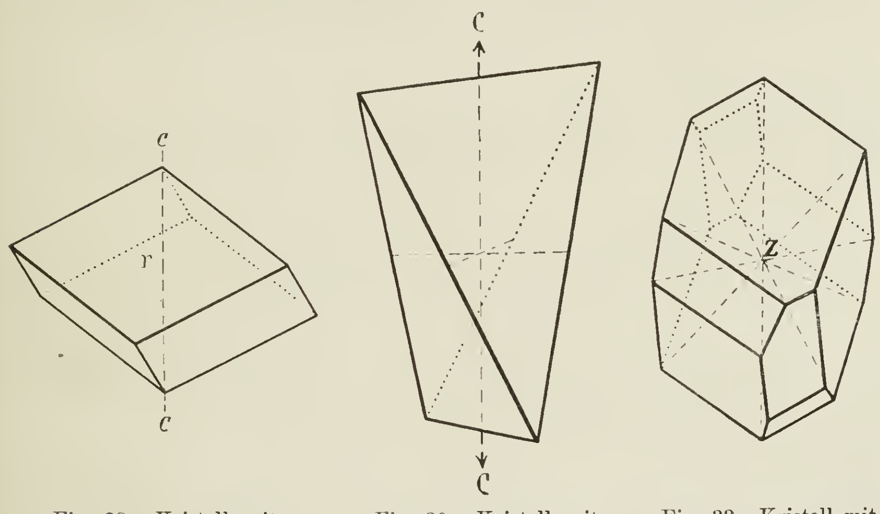


Fig. 28. Kristall mit Hexagyroide.

Fig. 30. Kristall mit Tetragyroide (*cc*).

Fig. 33. Kristall mit Symmetriezentrum.

und Ebenenlage verändert würden. Die Richtung der Gyroide ist somit unbestimmt, nur der Schnittpunkt ist fixiert. Deshalb hat man sich daran gewöhnt, die Digyroide Symmetriezentrum oder Inversionszentrum zu nennen. Das Symbol ist Z. Ein Kristall (siehe Fig. 33) besitzt ein Symmetriezentrum, wenn zu jeder Fläche eine sogenannte parallele Gegenfläche vorhanden ist.

Wir erkennen jetzt auch, daß die Hexagyroide (Fig. 27 und Fig. 28) nichts anderes als eine Trigyre + eine Digyroide (Symmetriezentrum) ist.

In nachstehender Tabelle sind die verschiedenen einfachen und zusammengesetzten Deckoperationen und Symmetrieelemente ohne Rücksicht auf Einzelheiten bezüglich der Größe des Drehwinkels zur Übersicht zusammengestellt (Tabelle 2).

Tabelle 2

Einfach oder zusammengesetzt	Deckoperation	Symmetrieelement	
einfach	Parallelverschiebung	—	
einfach	Drehung	Drehungsachse (Gyre)	Symmetrieachsen I. Art
zusammengesetzt	Drehung + Parallelverschiebung	Schraubenachse (Helicogyre)	
einfach	Spiegelung	Spiegelebene	Symmetrieebenen
zusammengesetzt	Spiegelung + Parallelverschiebung	Gleitspiegelebene	
zusammengesetzt	Drehspiegelung	Drehspiegelachse (Gyroide) + Drehspiegelebene	Symmetrieachsen II. Art

4. Translations- und Drehwinkelgrößen in homogenen Diskontinuen (Raumgittern)

Wir kennen nun einerseits die Grundvoraussetzung der reell homogenen (kurz homogenen) Diskontinuen und haben anderseits ganz allgemein die Deckoperationen zusammengestellt, denen Symmetrielemente entsprechen. Es ist aus den Figuren 21, 23, 26 usw. ersichtlich, daß symmetrisch gebaute Diskontinuen durch besonders regelmäßige Punkt- bezw. Teilchenanordnungen gebildet werden, wobei die Identitätsabstände in einer irgendwie begrenzten Zahl von Richtungen gleich sind. Die Gleichwertigkeit dieser Richtungen bleibt bestehen, auch wenn die Untersuchungsmethoden nicht mehr gestatten, die diskontinuierliche Struktur zu erkennen, und bedingt das symmetrisch anisotrope Verhalten der Kristalle, wie es beispielsweise in den besonderen Regelmäßigkeiten der Wachstumsformen zum Ausdruck kommt. (Siehe die Figuren der Calcitkristalle usw.)

Jetzt könnten wir die Weiterverfolgung der Untersuchungen vollständig dem Mathematiker überlassen. Die Problemstellung ist folgende: Welche Deckoperationen bezw. welche Symmetrieelemente sind einzeln oder in Kombination mit der Raumgitterstruktur, das heißt der reellen Homogenität der Diskontinuen, verträglich? Die Behandlung ist einfach. Offenbar sind nur die Symmetrieelemente bezw. Kombinationen von Symmetrieelementen zulässig, welche die Diskontinuität und die Gleichheit der Identitätsabstände in parallelen Richtungen nicht in Frage stellen. Das sind ja die einzigen Voraussetzungen, die zur Raumgitterstruktur führen. Hinsichtlich der Translations- und Drehwinkelgrößen erhält man folgende Sätze:

1. Die einfachen Decktranslationen müssen Identitätsabstände oder Vielfache von Identitätsabständen in den betreffenden Richtungen sein.

Der Beweis ergibt sich von selbst. Durch Parallelverschiebungen von dieser Größe werden irgend welche Punkte in identische Punkte übergeführt, wodurch Deckung eintritt. Sind die Translationslängen von anderer Größe, so fallen die Punkte in neue, nicht identische Lagen, die Operation ist keine Deckoperation.

2. Hilfssatz 2a. Jedes Symmetrieelement tritt im homogenen Diskontinuum in Form von Parallelscharen auf. Geht durch einen Punkt ein Symmetrieelement bestimmter Richtung, so müssen natürlich auch durch alle damit identischen Punkte Symmetrieelemente dieser Richtung gehen. Außerdem stellen sich ihnen parallel von selbst noch andere Symmetrieelemente ein, ein Umstand aber, auf den wir hier nicht Rücksicht zu nehmen brauchen.

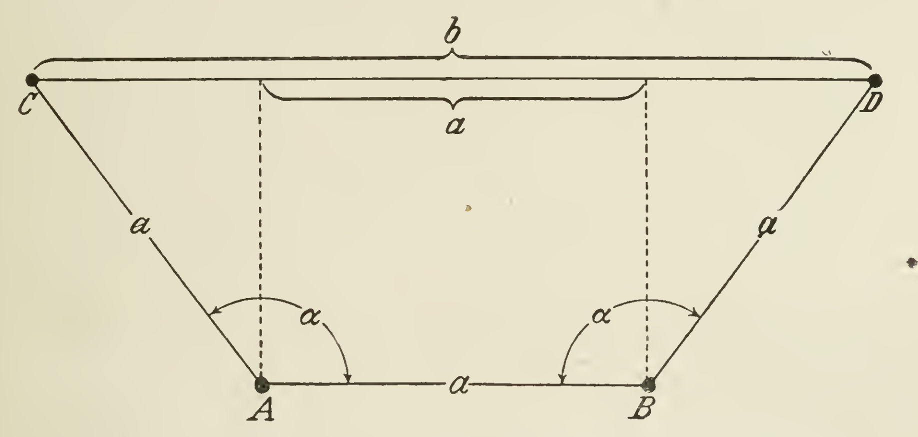


Fig. 34. Allgemeine Ableitung der möglichen Achsenzähligkeit im homogenen Diskontinuum.

Man sieht beispielsweise in den Figuren 21 und 23 (Seite 17/20), daß nicht nur durch die A-Punkte, sondern auch durch die Zentren der quadratischen Maschen Tetragyren gehen. Hingegen sind alle anderen auf der Netzebene senkrecht stehenden Geraden keine Tetragyren. Die in homogenen Diskontinuen auftretenden Symmetrieelemente sind daher auch diskontinuierlich verteilt, identische Symmetrieelemente besitzen gewisse Abstände voneinander.

Satz 2. Die kleinsten Drehwinkel der mit einem homogenen Diskontinuum verträglichen Achsen (Drehungsachsen, Schraubenachsen) können nur 360°, 180°, 120°, 90° oder 60° sein. Die Drehsymmetrien der Raumgitter müssen sich stets auf monogonale (360°), digonale (180°), trigonale (120°), tetragonale (90°) oder hexagonale (60°) Achsen zurückführen lassen.

Beweis. Wir legen eine Ebene senkrecht zur Achsenschar, sie sei die Zeichenebene. In A und B stechen zwei nächst benachbarte identische Achsen ein, die Schraubenachsen oder Drehungsachsen sein können. Der kürzeste Identitätsabstand kann

mit AB zusammenfallen oder schief auf der Ebene stehen. Im letzteren Fall ist AB seine Projektion auf die Zeichnungsebene. Der kleinste Drehwinkel sei α. Wir denken uns die Drehung um A und B in entgegengesetztem Sinne ausgeführt. In den Abständen AC und $BD = AB = a$ müssen mit den Ausgangsachsen identische Achsen einstechen. CD ist parallel AB, kann also infolge der Identitätsbeziehungen nur ein Vielfaches von $a = na$ sein, wo n eine ganze Zahl einschließlich Null ist. Nun setzt sich im Trapez $ABCD$ die Seite CD zusammen aus $a \pm 2a \cdot \sin(\alpha - 90)$, wie sofort aus der Figur hervorgeht.

Das liefert die notwendige Bedingung:

$$a \pm 2a \cdot \sin(\alpha - 90) = na$$

bezw.

$$1 \pm 2\cos\alpha = n$$

$$\cos\alpha = \pm\frac{n-1}{2} = \pm\frac{N}{2},$$

wo N ebenfalls eine ganze ±Zahl (einschließlich Null) ist.

Die möglichen Werte eingesetzt, ergibt sich folgendes:

N	+	—
$N = 0$	$\cos\alpha = +0;\ \alpha = 90^\circ$	—
$N = 1$	$\cos\alpha = +\frac{1}{2};\ \alpha = 60^\circ$	$\cos\alpha = -\frac{1}{2};\ \alpha = 120^\circ$
$N = 2$	$\cos\alpha = +1;\ \alpha = 0^\circ$	$\cos\alpha = -1;\ \alpha = 180^\circ$
$N > 2$	gibt Werte größer als 1, die als cos-Werte nicht brauchbar sind	—

Die Achsen müssen daher ein-, zwei-, drei-, vier- oder sechszählig sein.

Dieser Satz ermöglicht uns die erste Nachprüfung der Annahme, die Kristalle seien homogene Diskontinua, bezw. sie seien aus Raumgittern aufgebaut. Es müssen, wenn das richtig ist, auch makroskopisch, beispielsweise in den Wachstumsformen, keine anderen Achsen als monogonale (das ist die Identität, die immer vorhanden ist), digonale, trigonale, tetragonale oder hexagonale erkennbar sein. Insbesondere würden pentagonale (fünfzählige) Achsen fehlen, obschon sich sehr leicht regelmäßige Polyeder konstruieren lassen, die derartige Achsen haben. Die Erfahrung bestätigt dies vollkommen: Unter all den Kristallarten, die man kennt, besitzt keine einzige eine fünfzählige oder anderszählige Achsensymmetrie.

3. Wir nennen die mit der kleinstmöglichen Drehung verknüpfte Parallelverschiebung an einer Schraubenachse Schraubungskomponente und erhalten folgenden Satz:

Die Schraubungskomponenten einer n-zähligen Achse können nur $\frac{1}{n}$ des Identitätsabstandes in der Achsenrichtung oder eines Vielfachen davon sein.

Wird die Operation der Schraubung n-mal nacheinander im gleichen Sinne ausgeführt, so beträgt der Gesamtdrehwinkel 360°, das ursprüngliche Element wird in ein Element von identischer Lage übergeführt.

Identische Lagen aber finden sich in den Identitätsabständen oder Perioden (τ) längs der Achsenrichtung übereinander. Der n te Teil des vollständigen Schraubungsganges muß daher zugleich der n te Teil einer Achsenperiode bezw. eines Vielfachen davon sein. Es läßt sich ferner zeigen, worauf hier nicht näher eingegangen zu werden braucht, daß eine n-zählige Achse (n — 1) verschiedenartige Schraubenachsen zuläßt mit den zur kleinsten Drehung im Uhrzeigersinn gehörigen Schraubungskomponenten $\frac{\tau}{n}, \frac{2\tau}{n}, \frac{3\tau}{n}, \ldots \frac{(n-1)\tau}{n}$, wobei τ die Periode in der Achsenrichtung ist. Faßt man die Drehungsachsen als Schraubenachsen mit der Schraubungskomponente 0 auf, so ergibt sich folgender, leicht einzuprägender Satz:

Mit homogenen Diskontinuen verträglich sind n durch die Größe der Schraubungskomponenten voneinander unterscheidbare gleichzählige Achsenarten, wenn n die Zähligkeit der Achsen darstellt.

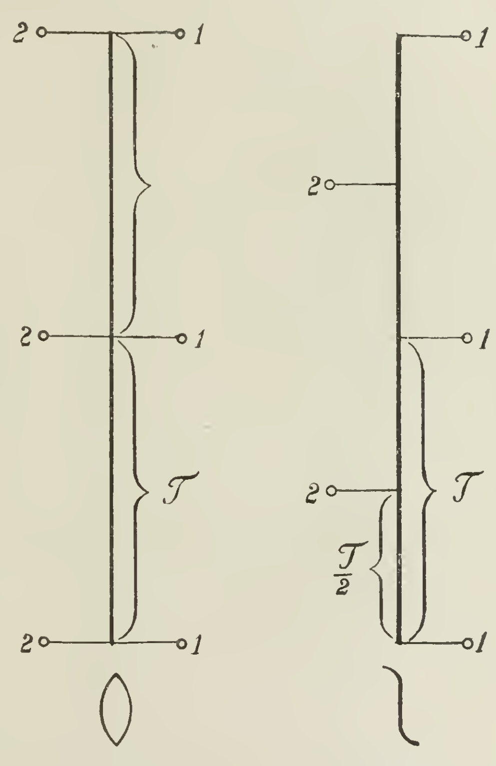


Fig. 35 a. Fig. 35 b.
Digonale Drehungsachsen und Schraubenachsen und ihre Symbole.

Digonale Achsen (Fig. 35) gibt es zweierlei, eine Drehungsachse und eine Schraubenachse. Die Drehungsachse (Fig. 35 a) führt den Punkt *1* in den auf gleicher Achsenhöhe befindlichen Punkt *2* über. (Drehungswinkel = 180°.) Im Identitätsabstande τ müssen beide Punkte sich in gleicher Lage wiederholen. Die Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{\tau}{2}$ ist in Fig. 35 b dargestellt. Der Punkt *1* befindet sich nun nach 180° Drehung um $\frac{\tau}{2}$ verschoben. Die Operation zweimal ausgeführt, bringt den Punkt *1* mit dem nächstliegenden identischen Punkt *1* zur Deckung. Ein Windungssinn ist hier nicht erkennbar, beziehungsweise Rechts- und Linkswindung sind gleichzeitig vorhanden. Eine digonale Schraubenachse mit der Schraubungskomponente τ ist einer digonalen Drehungsachse äquivalent, da die Identitätsbeziehungen jedem *1* ein *2* in gegenüberliegender Lage zuordnen und umgekehrt.

Trigonale Achsen gibt es dreierlei (Fig. 36 a b c), eine Drehungsachse, eine linksgewundene und eine rechtsgewundene Schraubenachse. (Der kleinste Drehungswinkel ist $120° = \frac{360°}{3}$). Die letztere kann als linke Schraubenachse mit einer Schraubungs-

komponente von $\frac{2\tau}{3}$ angesehen werden. Die durch eine derartige Schraubenoperation auseinander hervorgehenden Punkte besitzen in Fig. 36 c keine Striche. *1*, *2*, *3*, *1* . . . stellen die Schraubenbewegung dar. Da zu jedem Punkt in der Entfernung τ ein identischer Punkt gehört, stellen sich die gestrichenen Lagen *3*, *1*, *2* . . . von selbst ein und verleihen der Achse den Charakter einer rechtsgewundenen Schraube mit $\frac{\tau}{3}$ als Schraubungskomponente. Die Symbole sind leicht verständlich, das allgemeine Zeichen für eine trigonale Achse ist ein gestrichelt gezeichnetes, gleichseitiges Dreieck.

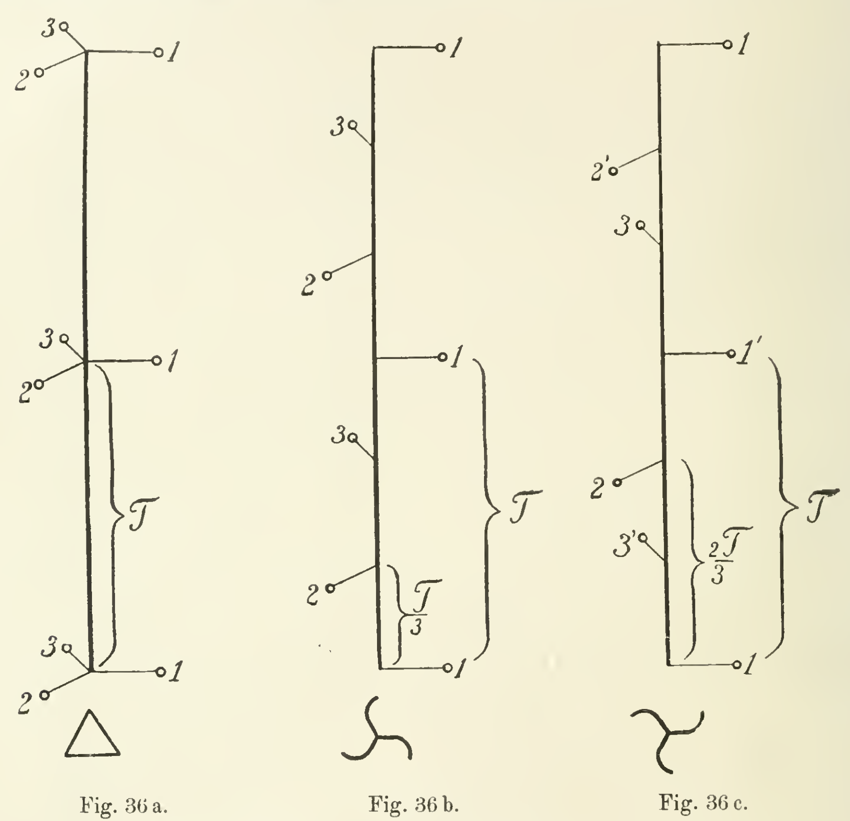


Fig. 36 a. Fig. 36 b. Fig. 36 c.
Trigonale Drehungsachsen und Schraubenachsen und ihre Symbole.

Tetragonale Achsen gibt es viererlei (Fig. 37 a—d), außer der Drehungsachse drei Schraubenachsen, von denen die eine zugleich digonale Drehungsachse ist. Ist die Schraubungskomponente $\frac{\tau}{4}$, so wird nach viermaligem Ausführen der Operation der nächstgelegene identische Punkt erreicht. Es handelt sich um eine einfache tetragonale Schraubenachse von beispielsweise linkem Windungssinn (Fig. 37 b). Hat die Schraubungskomponente den Wert $\frac{\tau}{2}$, führt also die viermalige Schraubung einen Punkt in den um 2τ davon entfernten identischen Punkt über, so erzeugen die Identitätsbedingungen gleichzeitig eine digonale Drehungsachse (Fig. 37 c). Die ungestrichenen Zahlen *1*, *2*, *3*, *4*, *1*, *2*, *3* bezeichnen Punkte, die mittelst der angegebenen Schraubenoperation auseinander hervorgehen. *1'*, *1''*, *2'*, *3'*, *3''*, *4'*, *4''* stellen sich infolge der Identitätsbeziehungen

ein und ergänzen die vierzählige (tetragonale) Schraubenachse zu einer digonalen Drehungsachse. In dem Symbol kommt dieser Doppelcharakter zum Ausdruck.

Eine linke Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{3\tau}{4}$ ist schließlich zugleich eine rechte tetragonale Schraubenachse mit der Schraubungskomponente $\frac{\tau}{4}$. *1, 2, 3, 4, 1* wären die Punkte, die der ersten Operation angehören; *1', 1'', 2', 2'', 3', 3'', 4', 4''* sind durch die Identitätsbeziehungen bedingt und geben der Achse den Charakter einer einfachen rechten Schraubenachse (Fig. 37 d). Die für die viererlei

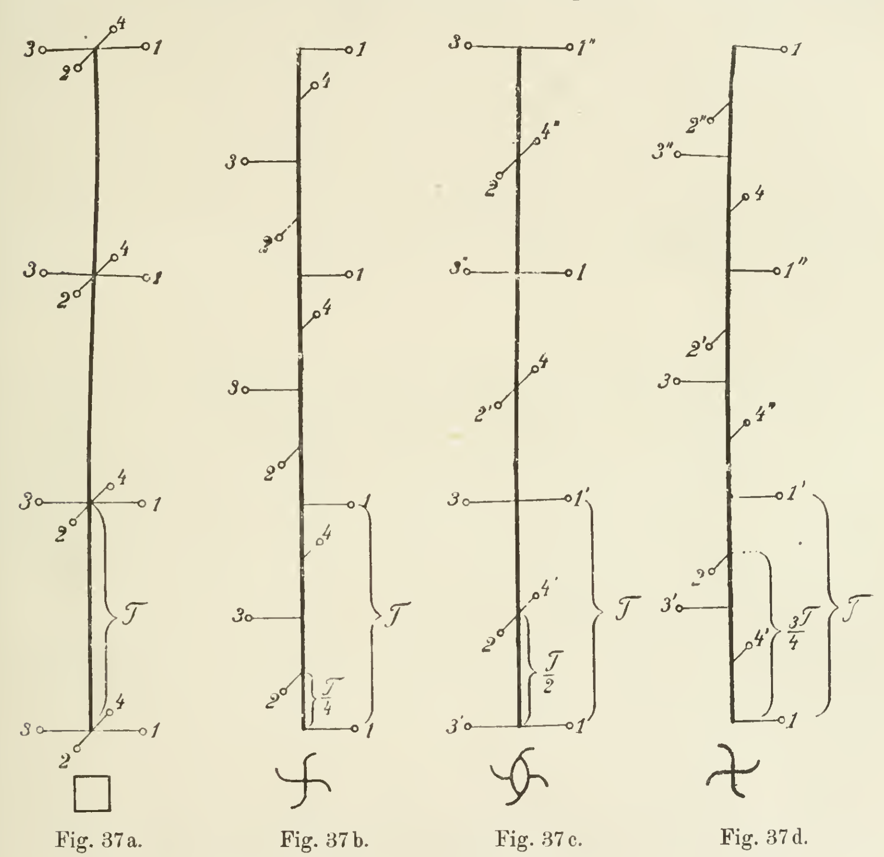


Fig. 37 a. Fig. 37 b. Fig. 37 c. Fig. 37 d.

Tetragonale Drehungsachsen und Schraubenachsen und ihre Symbole.

tetragonalen Achsen in der Folge stets verwendeten Symbole brauchen nicht besonders erläutert zu werden.

Es gibt sechserlei verschiedene hexagonale Achsen (Fig. 38 a—f). Die eine ist hexagonale Drehungsachse, fünf sind als hexagonale Achsen nur Schraubenachsen. Diese letzteren können als digonale oder trigonale Achsen Drehungsachsen sein. Die einfache linke hexagonale Schraubenachse (Fig. 38 b) entspricht einer Schraubungskomponente von $\frac{\tau}{6}$. Mit $\frac{2\tau}{6}$ als Schraubungskomponente läßt sich eine hexagonale Schraubenachse ableiten, die gleichzeitig trigonale linke Schraubenachse und digonale Drehungsachse ist. Der Schraubungskomponente $\frac{3\tau}{6}$ gehört eine Achse an, die in hexagonaler und digonaler

Hinsicht Schraubenachse ist, aber in der Form einer trigonalen Drehungsachse auftritt. $\frac{4\,\tau}{6}$ als Schraubungskomponente erzeugt eine ähnliche Achse wie $\frac{2\,\tau}{6}$, der Windungssinn der trigonalen Schraubenachse ist jedoch ein umgekehrter. Zur einfachen rechten

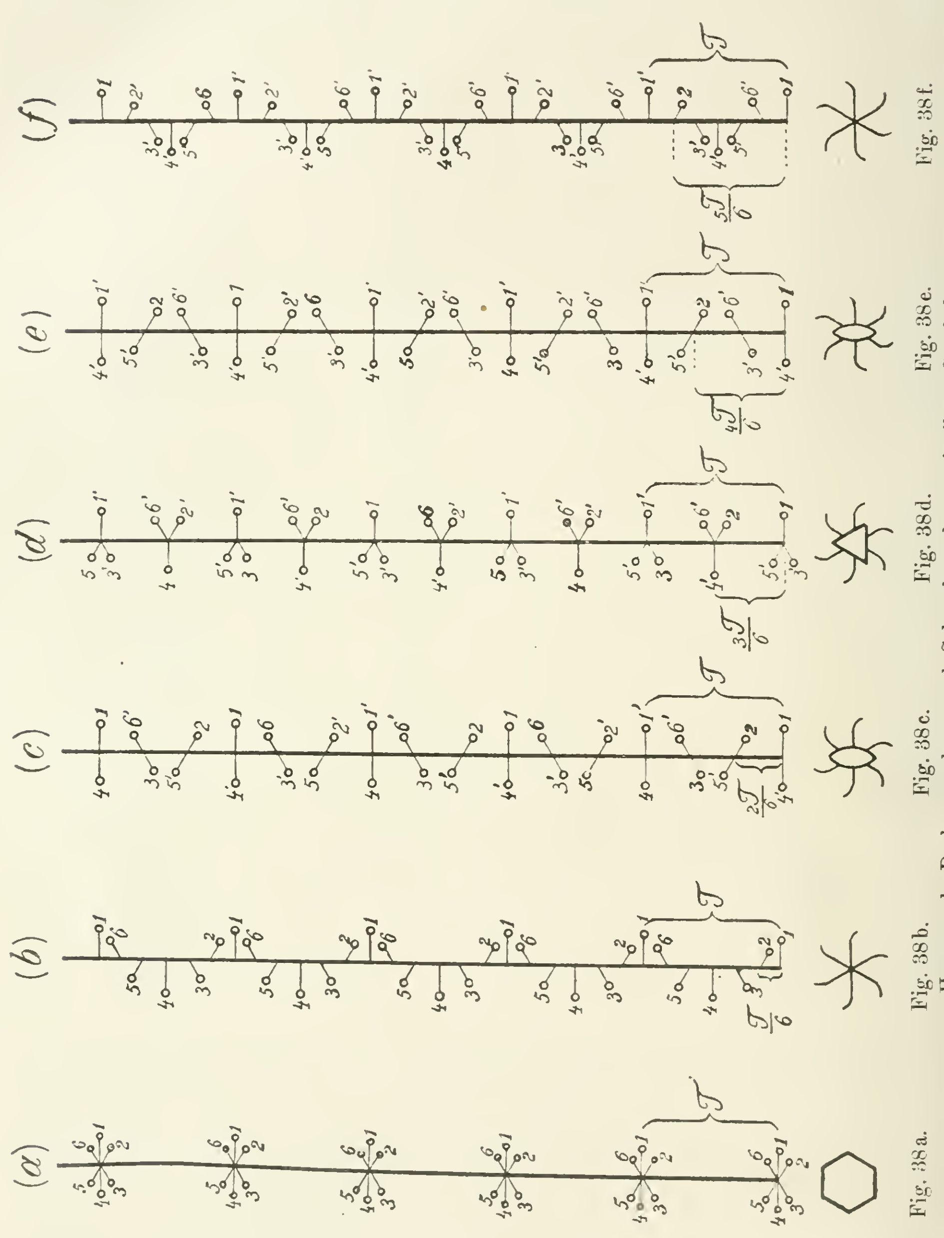


Fig. 38a. Fig. 38b. Fig. 38c. Fig. 38d. Fig. 38e. Fig. 38f.

Hexagonale Drehungsachsen und Schraubenachsen mit ihren Symbolen.

hexagonalen Schraubenachse wird die hexagonale Achse, die bei linkem Windungssinn eine Schraubenkomponente von $\frac{5\,\tau}{6}$ besitzen würde. Zahlen ohne Striche zeigen Punktlagen an, die infolge der grundlegenden Operationen auseinander hervorgehen. Zahlen

mit Strichen sind in dieser Hinsicht Punktlagen, die durch die Identitätsbeziehungen erzeugt werden. In den ohne weiteres verständlichen Symbolen kommt der einfache oder komplexe Charakter zum Ausdruck.

4. Die kleinste zu einer Gleitspiegelung gehörige Parallelverschiebung soll Gleitkomponente heißen. Dann ergibt sich:

Die Gleitkomponente ist der Hälfte des Identitätsabstandes in der Gleitrichtung gleich. Der Satz läßt sich analog wie der vorhergehende beweisen. Zeichnet man ein vollständiges Identitätsnetz auf die Gleitspiegelebene, so kann die Gleitkomponente in Richtung der Seiten der Parallelogramme oder in Richtung der Diagonalen liegen. Ein Punkt kann auf die Seitenmitten oder in die Flächenmitte des Parallelogramms verschoben werden. Das ergibt drei Fälle, die natürlich nur da voneinander zu unterscheiden sind, wo eine oder zwei der drei Richtungen irgendwelche ausgezeichnete andere Symmetrieeigenschaften aufweisen.

5. Die mit der Diskontinuumsbedingung verträglichen Kombinationsmöglichkeiten von Symmetrieelementen

Die Sätze 1—4 zeigen, wie die Einzelsymmetrieelemente der Parallelscharen eines Diskontinuums beschaffen sein müssen. Die weitere, mathematisch lösbare Aufgabe besteht in der Festsetzung, in welchen verschiedenen Kombinationen die Symmetrieelemente, beziehungsweise ihre Parallelscharen, vorkommen können. Zwei Kombinationen von Symmetrieelementen sind als verschieden zu bezeichnen, wenn verschiedenartige Deckoperationen auftreten, oder wenn die Symmetrieelemente verschiedene Winkel miteinander bilden. Daß ein Diskontinuum gleichzeitig verschiedene Deckoperationen beziehungsweise Symmetrieelemente besitzen kann, haben wir bereits bei Betrachtung der Fig. 21 gefunden. Natürlich zeigen dann auch bei makroskopischer Untersuchung die Kristalle gleichzeitig verschiedene Symmetrieelemente, z. B. die Kristallformen des Calcites Seite 15.

Es wird gut sein, an einem Beispiele sich dies nochmals klar zu machen. Fig. 39 a stellt einen Kristall dar, an dem man gleichzeitig zwei aufeinander senkrecht stehende Spiegelebenen und eine (polare, einseitige) Digyre als Symmetrieelemente erkennen kann. In einer zur Digyre senkrecht stehenden Ebene liegen die Spuren der Symmetrieebenen. Deren Schnittpunkt ist Einstichpunkt der Digyre. Eine auf solchen Ebenen befindliche Massenteilchen-Anordnung von der Art der Fig. 39 b hat offenbar die gleiche Symmetrie. Sie würde das Verhalten der Wachstumsgeschwindigkeiten verständlich machen und erklären, warum die äußere Form den hohen Symmetriegrad aufweist. (Die Massenteilchen-Anordnung ist natürlich ins Unendliche fortgesetzt zu denken.) In Fig. 39 c sind die erkennbaren Symmetrieelemente der Teilchenanordnung eingezeichnet. Es sind zwei Scharen von aufeinander senkrecht stehenden Spiegelebenen erkennbar, und alle Schnittlinien je zweier Spiegelebenen sind Digyren.

Nun ergibt sich:

(Satz 5) daß durch die Kombination irgendwelcher verschiedenartiger Symmetrieelemente oder nicht paralleler Symmetrieelemente neue Symmetrieelemente von selbst entstehen. Sie sind mit schon vorhandenen gleichwertig oder sie sind ungleichwertig. Der erste Teil des letzten Satzes ist leicht verständlich, die Symmetrieelemente wirken selbst aufeinander ein und erzeugen in den gleichwertigen Richtungen gleichwertige Symmetrieelemente. Der zweite Teil wird später an Einzelbeispielen veranschaulicht werden. Immer darf nur eine endliche Zahl verschiedenartiger Symmetrieelemente entstehen, denn wäre die Zahl unendlich groß, so würde auch ein Punkt in unendlich vielen gleichwertigen, nichtidentischen Lagen auftreten müssen, das heißt in allen Lagen, der Körper wäre nicht mehr diskontinuierlich struiert.

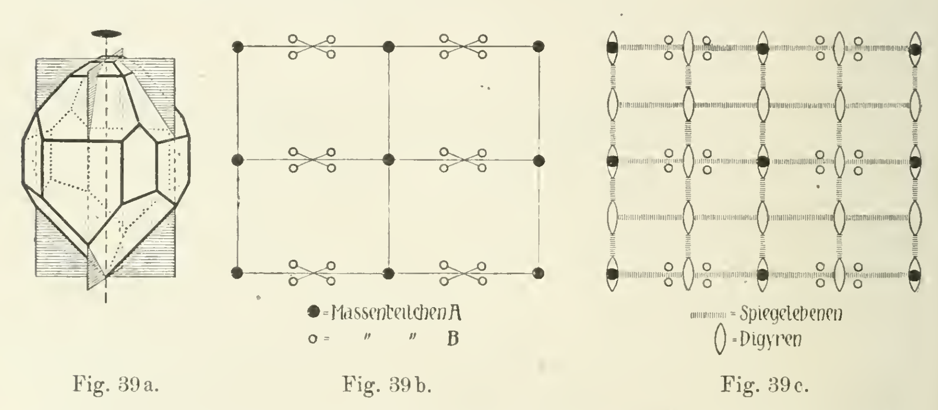


Fig. 39a. Fig. 39b. Fig. 39c.

Fig. 39. Kristallsymmetrie und entsprechend symmetrische Massenverteilung parallel den Ebenen der Grundfläche. Fig. 39a Kristallform, 39b Massenverteilung, 39c Massenverteilung mit eingezeichneten Symmetrieelementen.

Weiterhin können wir so vorgehen, daß zunächst untersucht wird, welche verschiedenen Winkel die allein zulässigen digonalen, trigonalen, tetragonalen, hexagonalen Achsen miteinander bilden dürfen, damit die Grundvoraussetzung der raumgitterartigen Struktur gewahrt bleibt. Dabei zeigt sich, daß diese Winkel nur von den Drehwinkeln, das heißt den Zähligkeiten abhängig sind, daß es gleichgültig ist, ob die Achsen Drehungsachsen oder Schraubenachsen sind. Da nach Satz 5 bei der Kombination irgend zweier Achsen, die einen von Null verschiedenen Winkel miteinander bilden, mehrere gleichwertige Achsen entstehen, können wir das Problem auf die Lösung der Frage zurückführen:

6. Welche Winkel können gleichwertige digonale, trigonale, tetragonale, hexagonale Achsen miteinander bilden?

Die mathematische Untersuchung, wobei der Beweis übrigens ganz analog wie bei Satz 2 geführt werden kann, läßt sich in folgender Tabelle zusammenfassen:

Tabelle 3

Winkel von:					können miteinander bilden:
180°	120°	90°	60°	0°	gleichwertige digonale Achsen
180°	109° 28′ 16″ bezw. 70° 31′ 44″	0°	—	—	gleichwertige trigonale Achsen
180°	90°	0°	—	—	gleichwertige tetragonale Achsen
180°	0°	—	—	—	gleichwertige hexagonale Achsen

Es mag bereits hier erwähnt werden, daß wir zwei n-zählige gleichwertige Achsen im Winkel von 180° (Richtung und Gegenrichtung) kurz als eine zweiseitige n-zählige Achse oder noch kürzer einfach als n-zählige Achse schlechthin bezeichnen. Ist die Achse nur einseitig, was auch als Kombination zweier gleichwertiger Achsen im Winkel von 0° gedeutet werden kann, so heißt die Achse polar oder hemimorph, dem Symbol fügen wir dann auf der einen Seite einen Drehpfeil bei.

Es läßt sich nun mathematisch-geometrisch feststellen, in bezug auf wievielzählige Achsen und unter was für Winkeln gleichwertige Achsen die als zulässig gefundenen Winkel miteinander bilden können. Auf die Beziehungen selbst braucht hier nicht eingegangen zu werden, doch wird die Kenntnis des folgenden Satzes uns gute Dienste leisten:

Satz 7. Zwei unter einem Winkel von $\frac{360^0}{2n}$ stehende digonale Achsen bedingen eine auf ihnen senkrecht stehende, zweiseitige, n-zählige Achse. Gleichzeitig entstehen n digonale Achsen, die alle auf der n-zähligen Achse senkrecht stehen.

Der Satz ist umkehrbar, 2 Elemente bedingen alle übrigen. In letzterer Hinsicht wollen wir ihn konstruktiv beweisen. Wir nehmen an, daß senkrecht zur Zeichenebene eine n-zählige Achse einsticht, in der Zeichenebene eine digonale Achse, der Einfachheit halber eine Drehungsachse, liegt (Fig. 40). Ohne weiteres ist verständlich, daß die digonale Achse durch die Deckoperationen der n-zähligen Achse vervielfältigt wird und in Winkeln von $\frac{360^0}{n}$ wieder auftritt.

Wir brauchen in der Zeichnung (Fig. 40) nur die nächsten dieser gleichwertigen Digyren anzugeben und einen Punkt in seinen gleichwertigen Lagen einzuzeichnen. Über der Zeichenebene wird er als Kreuz, unter der Zeichenebene liegend als Kreis dargestellt. *2* geht aus *1* hervor durch Drehung um die Digyre, *3* aus *1* (und *4* aus *2*)

bei Drehung um die n-zählige Achse. Man sieht nun, daß *2* und *3* sowie *1* und *4* Lagen zueinander besitzen, die eine Winkelhalbierende der gleichwertigen Digyren ebenfalls zur Digyre stempeln. Diese neue Digyre wird natürlich ebenfalls durch die n-zählige Achse vervielfältigt und tritt infolgedessen überall als Winkelhalbierende zwischen zwei gleichwertigen Digyren der ersten Art auf. Der Winkel zweier nächster Achsen ist $\frac{360^0}{2n}$. Im ganzen sind 2n Digyren gebildet worden. Nun ist aber (da n = 2, 3, 4, 6 ist) 2n immer eine gerade Zahl. Je zwei von den 2n Achsen, fallen daher in Richtung und Gegenrichtung, so daß wir kurzweg von n Digyren sprechen können.

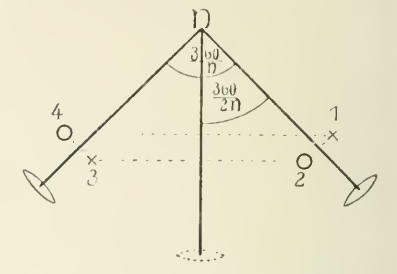


Fig. 40. Konstruktiver Beweis zu Satz 7.

a. Die verschiedenen Achsensymmetrien I. Art

Wir können, ohne uns auf weitere mathematische Ableitungen und Hilfsätze einzulassen, in Berücksichtigung der Tabelle 3 auf Seite 35 die verschiedenen Möglichkeiten der Achsen- bezw. Achsenscharenkombinationen zusammenstellen. Wir fügen für jeden Fall eine Figur hinzu, in der die Achsen unter den betreffenden Winkeln in einem Punkte sich schneiden. Den Achsen geben wir die Symbole der zugehörigen Drehungsachsen, erinnern uns aber stets, daß im Diskontinuum in diesen Richtungen auch Scharen von gleichzähligen Schraubenachsen vorhanden sein können.

Monogonale Achsen bedeuten lediglich, daß nach 360° Drehung alles wie vorher ist, das gilt natürlich für jeden Körper und ist nicht als Symmetrieeigenschaft zu bezeichnen (Klasse 1). Den Winkeln von 0° der Tabelle 3 auf Seite 35 entsprechend erhalten wir vier Klassen von Diskontinuen, deren einziges Symmetrieelement polare Achsen einerlei Richtung, von digonaler, trigonaler, tetragonaler oder hexagonaler Art, sind (Fig. 40 a—d). Die Achsen selbst können, aufs Diskontinuum bezogen, Drehungsachsen oder Schraubenachsen einer der erwähnten Arten sein. Zusammenfassend bezeichnet[1]) man Diskontinuen mit nur einer Parallelschar polarer digonaler Achsen mit $\mathfrak{C}_2$, und bildet analog die Symbole $\mathfrak{C}_3$, $\mathfrak{C}_4$, $\mathfrak{C}_6$.

Diese Achsen der Klasse 2, 3, 4, 5 werden durch Hinzufügen einer normal darauf stehenden digonalen Achse (bezw. Achsenschar) in zweiseitige Achsen umgewandelt. (Winkel 180° der Tabelle 3 auf Seite 35.) Nach Satz 7 entstehen dann weitere digonale Achsen. Man erhält so vier Klassen von symmetrischen Diskontinuen, die wir als

[1]) Auf das Scheinkontinuum bezogen, verwendet man, wie in den Figuren, gewöhnliche lateinische Buchstaben. Die Benennungen der Klassen, die den Figuren beigeschrieben sind, werden erst später erläutert.

$\mathfrak{D}_2 = \mathfrak{V}$, $\mathfrak{D}_3$, $\mathfrak{D}_4$, $\mathfrak{D}_6$ bezeichnen wollen. Die von den Achsen beziehungsweise Achsenscharen gebildeten Winkel gehen aus den Figuren 41—44 hervor.

Es sind die Klassen 6, 7, 8, 9. In diesen Klassen bilden gleichwertige Digyren Winkel von 180°, 120°, 90°, 60°, also Werte der Zeile 1 von Tabelle 3 (Seite 35). Nur zwei in dieser Tabelle auftretende Winkelwerte gleichwertiger Achsen sind noch nicht berücksichtigt, ihnen entsprechen zwei neue Klassen 10 und 11. Die Winkel von 109° 28′ 16″ beziehungsweise (Supplement) 70° 31′ 44″ entsprechen den Winkeln der Diagonalen eines Würfels. Trigonale Achsen dieser Art treten in beiden Klassen auf. Die übrigen noch vorhandenen Achsen bilden Winkel miteinander wie die Kanten oder Flächendiagonalen eines Würfels, so daß es zweckmäßig sein wird, in beide Figuren die Konturen eines Würfels zu zeichnen. Figuren 45 und 46.

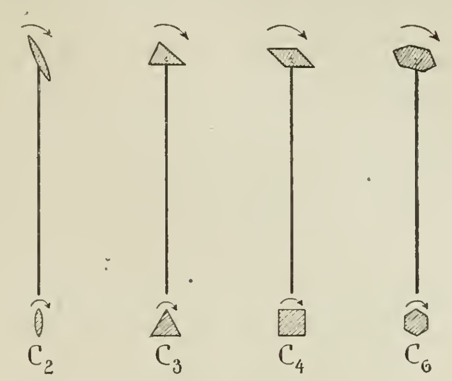


Fig. 40a. Fig. 40b. Fig. 40c. Fig. 40d.

Fig. 40a. Monoklin hemimorphe Klasse oder monoklin sphenoidische Klasse (die Richtung der digonalen Achse wird in diesem Falle nicht senkrecht gestellt, sondern von rechts nach links verlaufend). Fig. 40b. Rhomboedrisch oder trigonal tetartoedrische Klasse, trigonal pyramidale Klasse. Fig. 40c. Tetragonal tetartoedrische Klasse oder tetragonal pyramidale Klasse. Fig. 40d. Hexagonal tetartoedrische Klasse oder hexagonal pyramidale Klasse. (Klassen 2—5.)

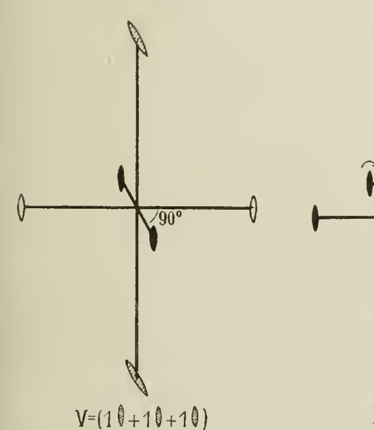


Fig. 41. Rhombisch hemiedrische oder bisphenoidische Klasse. (Klasse 6.)

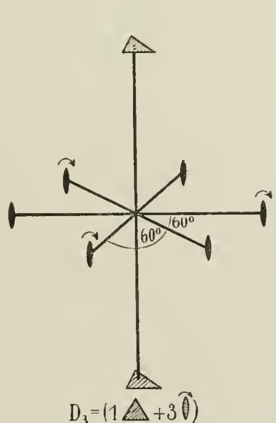


Fig. 42. Rhomboedrisch oder trigonal enantiomorphe Klasse, trigonal trapezoedrische Klasse. (Klasse 7.)

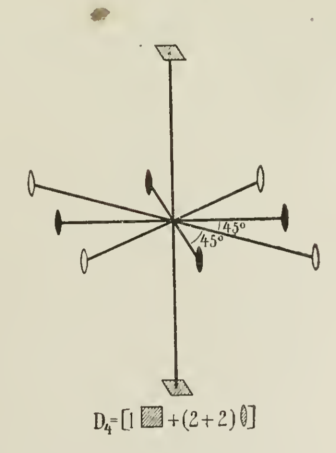
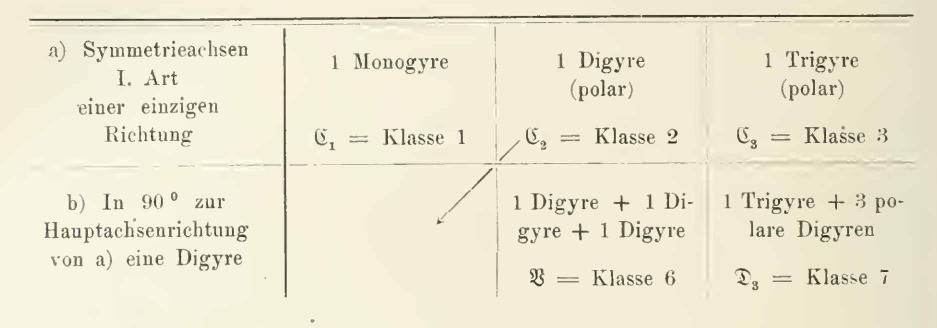


Fig. 43. Tetragonal enantiomorphe oder trapezoedrische Klasse. (Klasse 8.)

Tabelle 4. Achsen-



a) Symmetrieachsen I. Art einer einzigen Richtung	1 Monogyre $\mathfrak{C}_1$ = Klasse 1	1 Digyre (polar) $\mathfrak{C}_2$ = Klasse 2	1 Trigyre (polar) $\mathfrak{C}_3$ = Klasse 3
b) In 90° zur Hauptachsenrichtung von a) eine Digyre		1 Digyre + 1 Digyre + 1 Digyre $\mathfrak{V}$ = Klasse 6	1 Trigyre + 3 polare Digyren $\mathfrak{D}_3$ = Klasse 7

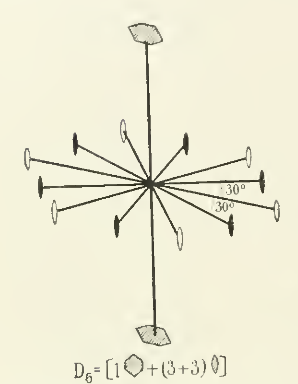


Fig. 44. Hexagonal enantiomorphe oder trapezoedrische Klasse. (Klasse 9.)

Fig. 45. Kubisch tetartoedrische Klasse. Tetraedrisch pentagondodekaedrische Klasse. (Klasse 10.)

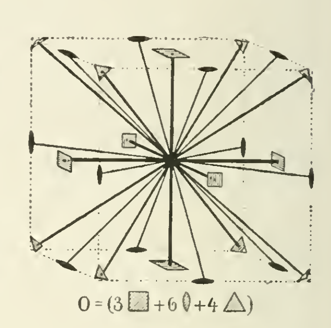


Fig. 46. Kubisch enantiomorphe Klasse. Pentagonikositetraedrische Klasse. (Klasse 11.)

In Klasse 10 stehen drei gleichwertige digonale Achsen (bezw. Achsenscharen) aufeinander senkrecht. Gleichwertig sind sie durch vier polare trigonale Achsen, deren Richtungen den Diagonalen des durch die ersten Achsen gebildeten Würfels parallel gehen. Diese Achsengruppen werden als Tetraedergruppen mit $\mathfrak{T}$ bezeichnet.

In Klasse 11 sind die drei aufeinander senkrechten, gleichwertigen Richtungen tetragonalen Achsen parallel (entsprechend den Winkeln von 90°, die solche Achsen nach Tabelle 3 Seite 35 bilden können). Die trigonalen Achsenscharen sind ebenfalls zweiseitig. Den 6 Flächendiagonalen-Richtungen des Würfels gehen digonale gleichwertige Achsen parallel. Man nennt die Gruppen von Achsenscharen dieser Zähligkeiten und Winkelverhältnisse Oktaedergruppen ($\mathfrak{O}$). $\mathfrak{O}$-Gruppen gehen aus $\mathfrak{T}$-Gruppen hervor, wenn senkrecht zu den digonalen Achsen von $\mathfrak{T}$ digonale Achsen parallel den Flächendiagonalen des Würfels neu hinzugefügt werden. Beiderlei Gruppen verhalten sich also zueinander wie $\mathfrak{C}$- zu $\mathfrak{D}$-Gruppen.

Damit hätten wir gleichwertige Achsen unter allen in Tabelle 3 als möglich erwiesenen Winkeln kombiniert. Unter anderen als den abgeleiteten Winkeln können Achsen I. Art in homogenen Diskontinuen nicht kombiniert werden. Es lassen sich hinsichtlich verschiedener Zähligkeit und verschiedener Winkel-

klassen I. Art

1 Tetragyre (polar) $\mathfrak{C}_4$ = Klasse 4	1 Hexagyre (polar) $\mathfrak{C}_6$ = Klasse 5	3 senkrecht aufeinander stehende gleichwertige Digyren + 4 gleichwertige polare Trigyren $\mathfrak{T}$ = Klasse 10
1 Tetragyre + (2 + 2) Digyren $\mathfrak{D}_4$ = Klasse 8	1 Hexagyre + (3 + 3) Digyren $\mathfrak{D}_6$ = Klasse 9	3 senkrecht aufeinander stehende gleichwertige Tetragyren, 6 gleichwertige Digyren + 4 gleichwertige Trigyren $\mathfrak{O}$ = Klasse 11

werte somit 11 verschiedene Klassen unterscheiden. Tabellarisch läßt sich das Ergebnis in obenstehender Tabelle 4 zusammenfassen.

b. Die verschiedenen Achsensymmetrien II. Art

Für Achsen II. Art gilt die Tabelle 3 natürlich auch, aber die mathematische Untersuchung zeigt:

Satz 8. Auf einer Drehspiegelachse senkrecht stehende, geradzählige Achsen bedingen Symmetrieebenen, die den Winkel von zweien dieser geradzähligen, hinsichtlich der Drehspiegelachsen gleichwertigen Achsen halbieren. Da es sich nur um Zähligkeiten der Achsen und Winkelgrößen handelt, genügt es, den Satz mit Drehungsachsen und Spiegelebenen zu beweisen. Konstruktiv ist der Beweis durch Fig. 47 gegeben. Eine geradzählige Achse erzeugt immer Punkte in 180° Verdrehung, diese stehen dann spiegelbildlich zu solchen, welche durch die Operation der Drehspiegelachse auseinander hervorgehen. Der Satz ist umkehrbar, irgend zwei oder drei Ausgangselemente bedingen das dritte.

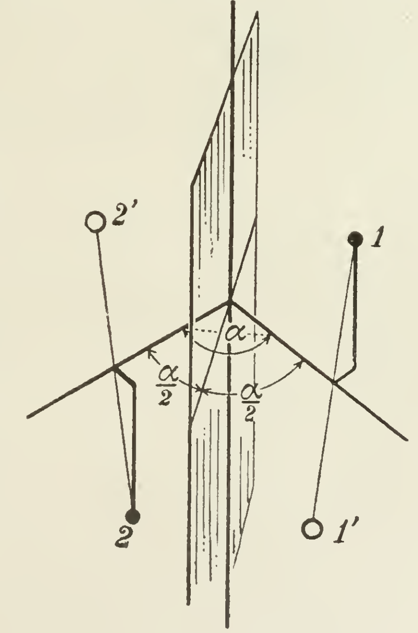


Fig. 47. Beziehung zwischen Drehspiegelachse, Symmetrieebene und Drehungsachse. 2 aus 1 hervorgehend durch Drehspiegelung an der vertikalen Drehspiegelachse $n = \frac{360}{\alpha}$, 1′ aus 1, 2′ aus 2, erzeugt durch die senkrecht darauf sehenden digonalen Achsen. Es stellt sich eine Symmetrieebene ein, die den Winkel α halbiert.

Wir brauchen daher zunächst nur die Klassen 12, 13, 14 mit je einer einzigen Art von Gyroiden (siehe Seite 24) aufzuschreiben. Es

sind das die Klassen, die ein Symmetriezentrum $\mathfrak{C}_i$ oder Tetragyroiden einer Richtung $\mathfrak{S}_4$ oder Hexagyroiden einer Richtung $\mathfrak{S}_6 = \mathfrak{C}_{3i}$ besitzen (Fig. 48—50). Aus ihnen erhalten wir die den $\mathfrak{D}$-Klassen entsprechenden Gruppen dadurch, daß Symmetrieebenen parallel den Drehspiegelebenen hinzugefügt werden (siehe Satz 8). Tabelle 5 faßt das Ergebnis zusammen.

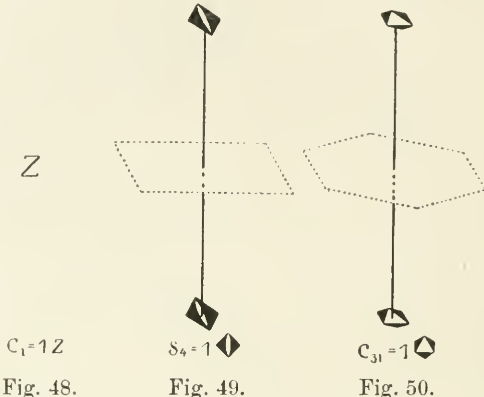


Fig. 48. Fig. 49. Fig. 50.

Fig. 48. Triklin holoedrische Klasse, Pinakoidale Klasse. Fig. 49. Tetragonal tetartoedrische Klasse II. Art, Tetragonal bisphenoidische Klasse. Fig. 50. Hexagonal tetartoedrische Klasse II. Art, Rhomboedrisch paramorphe Klasse, Rhomboedrische Klasse. (Klasse 12—14.)

Tabelle 5. Achsenklassen II. Art

c) Drehspiegelachsen einer einzigen Richtung	Digyroide in beliebiger Richtung, Symmetriezentrum $\mathfrak{C}_i = 1\,Z =$ Klasse 12	1 Tetragyroide $\mathfrak{S}_4 =$ Klasse 13	1 Hexagyroide = 1 Trigyre + 1 Z $\mathfrak{C}_{3i} =$ Klasse 14

c. Die verschiedenen Symmetrien mit Symmetrieebenen

Nun bleibt uns nur noch übrig zu untersuchen, unter welchen Winkeln sich zu den abgeleiteten 14 Klassen von Diskontinuen Symmetrieebenen (Gleitspiegelebenen oder Spiegelebenen) hinzufügen lassen, wodurch die Zahl der Deckoperationen erhöht wird. Fügen wir zu einer Achse in beliebigem Winkel eine Symmetrieebene hinzu, so wird durch sie die Achse gespiegelt. Die gleichwertige Achse bildet mit der ersten den doppelten Winkel, den diese mit der Symmetrieebene einschließt. Gleichwertige Achsen können aber in homogenen Diskontinuen keine anderen Winkel bilden als die, welche bereits in den 14 Klassen verwirklicht sind. Daraus folgt Satz 9: Symmetrieebenen (Gleitspiegelebenen oder Spiegelebenen) dürfen nur senkrecht oder parallel den Achsen der Klassen 1—14 hinzugefügt werden, unter Umständen halbieren sie dann auch den Winkel gleichwertiger Achsen.

Im ersteren Falle wird die Achse lediglich, wenn sie es nicht schon vorher war, zweiseitig, im zweiten Falle führt die Spiegelung sie in sich selbst über.

Zwei Sätze, deren konstruktive Beweise ebenso leicht sind wie die von Satz 7 und 8, geben uns über hierbei neu auftretende Symmetrieelemente Aufschluß.

Satz 10. Von den drei Symmetrieelementen: Symmetrieebene, darauf senkrecht stehende, geradzählige Achse, Symmetriezentrum bedingen zwei das dritte.

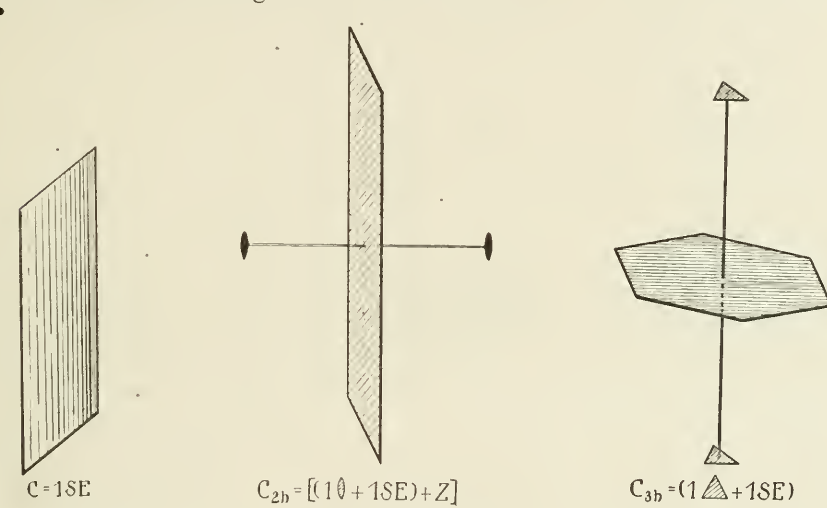


Fig. 51. Monoklin hemiedrische Klasse. Domatische Klasse. (Klasse 15.)

Fig. 52. Monoklin holoedrische Klasse. Monoklin prismatische Klasse. (Die Aufstellung ist wie bei Fig. 51 die übliche, die Symmetrieebene wird hier senkrecht gestellt. (Klasse 16.)

Fig. 53. Trigonal paramorphe Klasse. Trigonal bipyramidale Klasse. (Klasse 17.)

Satz 11. Die Schnittlinie zweier Spiegelebenen im Winkel von $\frac{360^0}{2n}$ ist die Richtung einer n-zähligen Achse, die ihrerseits natürlich die Spiegelebenen vervielfältigt. Der Satz ist wieder so aufzufassen, daß zwei Elemente die anderen bedingen.

Wir wollen, wie bis jetzt, diejenigen homogenen Diskontinuen, die sich hinsichtlich der Symmetrieelemente nur insofern voneinander unterscheiden, als die Achsen von gleicher Richtung Schraubenachsen oder Drehungsachsen, die Symmetrieebenen Spiegelebenen oder Gleitspiegelebenen sind, zu Klassen zusammenfassen.

In einer Klasse 15 wären nur Spiegelebenen einer Richtung vorhanden. $\mathfrak{C}_s$ Fig. 51. (Seite 41.)

5 neue Klassen entstehen, wenn senkrecht zu den Achsen der Klassen 2, 3, 4, 5 und senkrecht zu den Digyren von Klasse 10 Symmetrieebenen hinzugefügt werden, Satz 10 zeigt, ob Symmetriezentren auftreten. Fig. 52—56.

Es sind die Klassen 16—20. In Klasse 20 sind die trigonalen Achsen + Symmetriezentrum natürlich Hexagyroiden äquivalent (siehe Seite 25). 5 weitere Klassen gehen hervor, wenn parallel den Achsen der Klassen 2, 3, 4, 5, 10 (in Klasse 10 ohne zugleich senkrecht auf digonalen Achsen zu stehen) Symmetrieebenen hinzugefügt werden. Erhielten die Symbole der Klassen 16—20 neue Indizes h, so bekommen

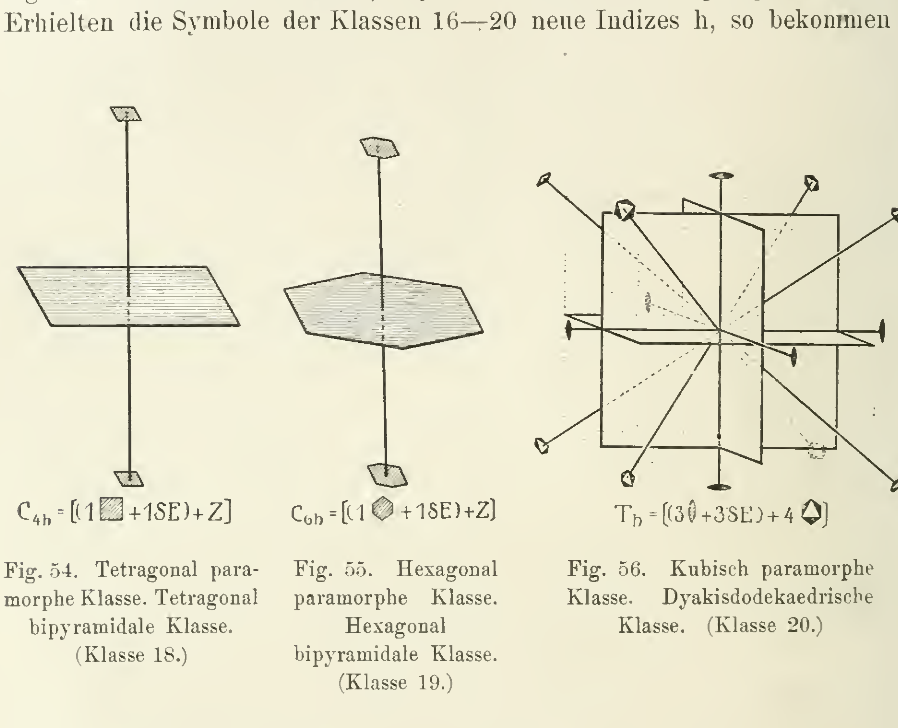


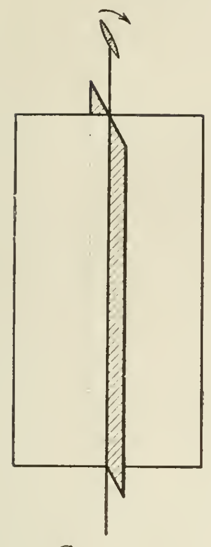
Fig. 54. Tetragonal paramorphe Klasse. Tetragonal bipyramidale Klasse. (Klasse 18.)

Fig. 55. Hexagonal paramorphe Klasse. Hexagonal bipyramidale Klasse. (Klasse 19.)

Fig. 56. Kubisch paramorphe Klasse. Dyakisdodekaedrische Klasse. (Klasse 20.)

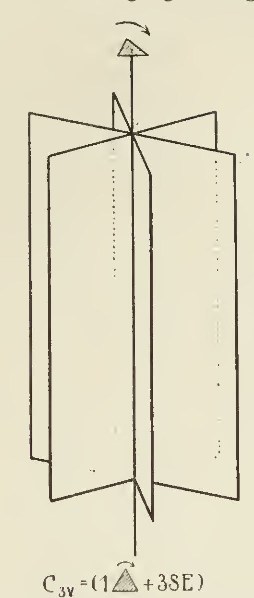
diese Klassen neue Indizes v (eventuell d). Satz 11 gibt über neuauftretende Symmetrieelemente Aufschluß. In Klasse 25 ($\mathfrak{T}_d$) halbieren die Symmetrieebenen die Winkel gleichwertiger digonaler Achsen I. Art, diese werden (da sie zugleich Symmetrieebenen parallel sind) Tetragyroiden äquivalent. (Satz 8) Fig. 57—61.

Fügt man zu den Klassen 12, 13, 14 Symmetrieebenen hinzu, die senkrecht auf der Gyroide stehen, so werden, da die Spiegelungsoperationen nun selbst Deckoperationen sind, die Achsen II. Art zu Achsen I. Art. Es entstehen die bereits abgeleiteten Klassen $\mathfrak{C}_{2h}$, $\mathfrak{C}_{4h}$, $\mathfrak{C}_{6h}$. Gehen die Symmetrieebenen den Drehspiegelebenen parallel, so tritt Satz 7 in Funktion. Aus $\mathfrak{C}_i$ würde die bereits abgeleitete Klasse $\mathfrak{C}_{2h}$ entstehen, aus $\mathfrak{S}_4$ und $\mathfrak{C}_{3i}$ entstehen zwei neue Klassen $\mathfrak{V}_d$ und $\mathfrak{D}_{3d}$.



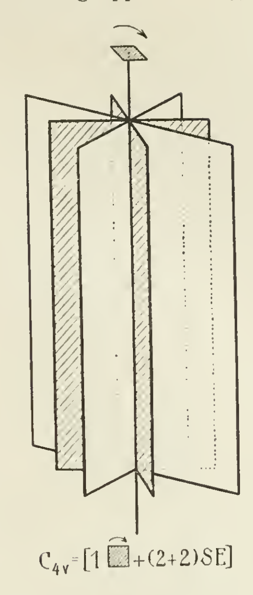
$C_{2v} = (1 \;+ 1SE + 1SE)$

Fig. 57. Rhombisch hemimorphe Klasse. Rhombisch pyramidale Klasse. (Klasse 21.)



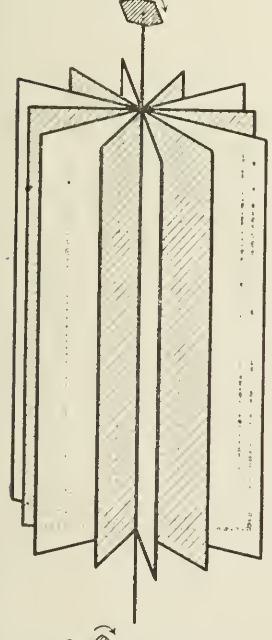
$C_{3v} = (1 \;+ 3SE)$

Fig. 58. Rhomboedrisch oder trigonal hemimorphe Klasse. Ditrigonal pyramidale Kl. (Klasse 22.)



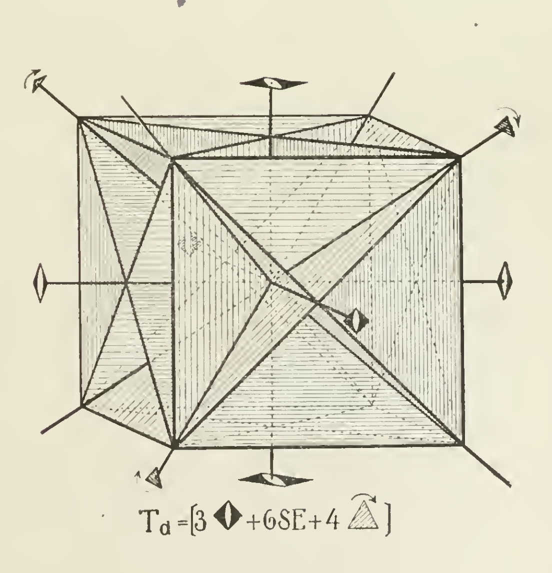
$C_{4v} = [1 \;+ (2+2)SE]$

Fig. 59. Tetragonal hemimorphe Klasse. Ditetragonal pyramidale Klasse. (Klasse 23.)



$C_{6v} = [1 \;+ (3+3)SE]$

Fig. 60. Hexagonal hemimorphe Klasse. Dihexagonal pyramidale Kl. (Klasse 24.)



$T_d = [3 \;+ 6SE + 4 \;]$

Fig. 61. Kubisch hemimorphe Klasse. Ditetragonal pyramidale Klasse. (Klasse 25.)

Die Winkel, welche die Symmetrieelemente miteinander bilden, gehen aus den Figuren 62—63 hervor. (Klassen 26 und 27.)

Übrig bleibt uns nur noch, Symmetrieebenen parallel oder senkrecht zu den Achsen der Klassen 6, 7, 8, 9, 11 hinzuzufügen. Da in diesen Klassen senkrecht auf höchstzähligen Achsen digonale Achsen stehen, werden nach Satz 11 auf den höchstzähligen Achsen senkrecht

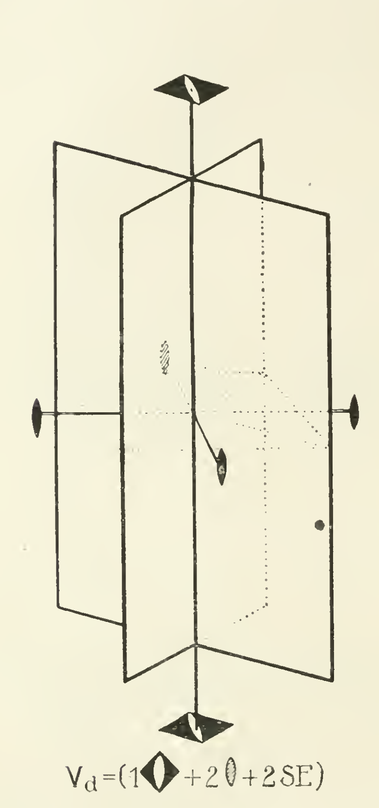


Fig. 62. Tetragonal hemiedrische Klasse II. Art. Tetragonal skalenoedrische Klasse. (Klasse 26.)

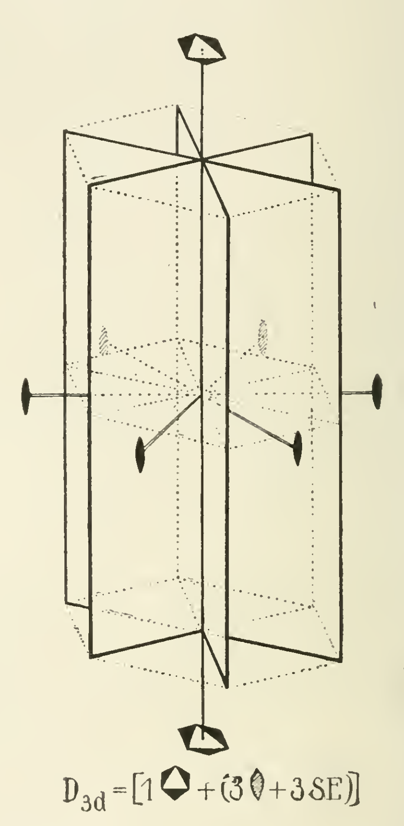


Fig. 63. Hexagonal hemiedrische Klasse II. Art. Rhomboedrisch holoedrische Klasse. Ditrigonal skalenoedrische Klasse. (Klasse 27.)

stehende Symmetrieebenen auch parallel verlaufende Symmetrieebenen erzeugen und umgekehrt. Beide Möglichkeiten führen daher zu gleichen Endresultaten, 5 neue Klassen 28—32 entstehen.

Sie werden zu $\mathfrak{D}_{2h} = \mathfrak{V}_h$, $\mathfrak{D}_{3h}$, $\mathfrak{D}_{4h}$, $\mathfrak{D}_{6h}$, $\mathfrak{O}_h$ symbolisiert. Zahl und Richtungen der verschiedenartigen Symmetrieelementscharen gehen aus den Figuren 64—68 hervor. In Tabelle 6 (Seite 46) ist diese Ableitung übersichtlich zusammengestellt.

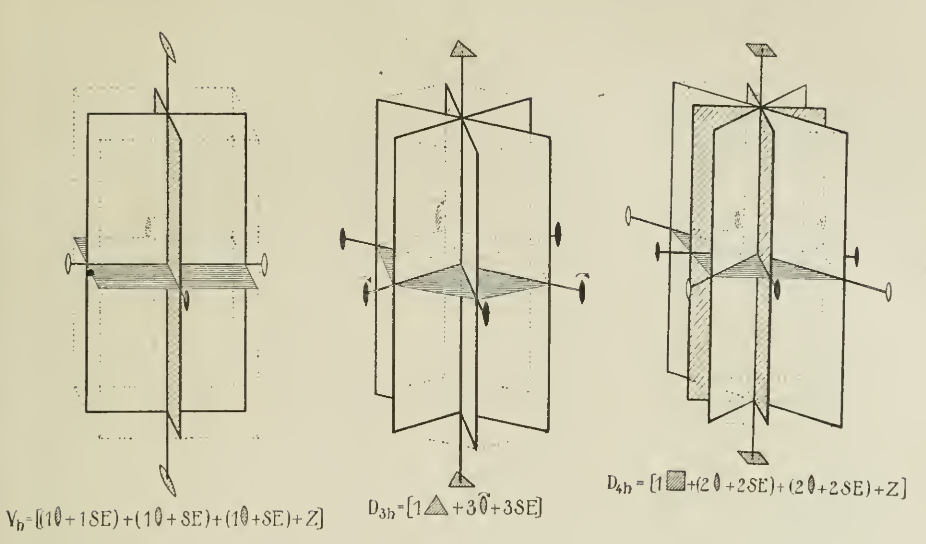


Fig. 64. Rhombisch holoedrische Klasse. Rhombisch bipyramidale Klasse. (Klasse 28.)

Fig. 65. Trigonal holoedrische Klasse. (Hexagonal hemiedrische Kl. mit trigonaler Achse.) Ditrigonal bipyramidale Klasse. (Klasse 29.)

Fig. 66. Tetragonal holoedrische Klasse. Ditetragonal bipyramidale Klasse. (Klasse 30.)

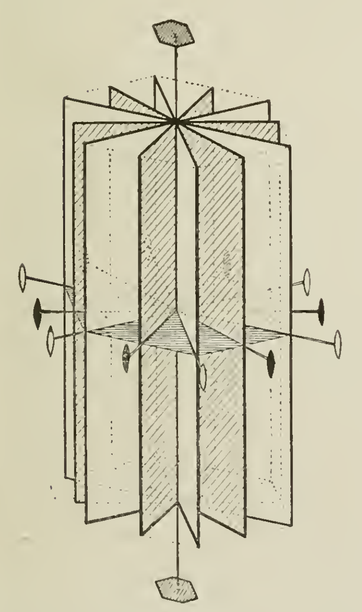


Fig. 67. Hexagonal holoedrische Klasse. Dihexagonal bipyramidale Klasse. (Klasse 31.)

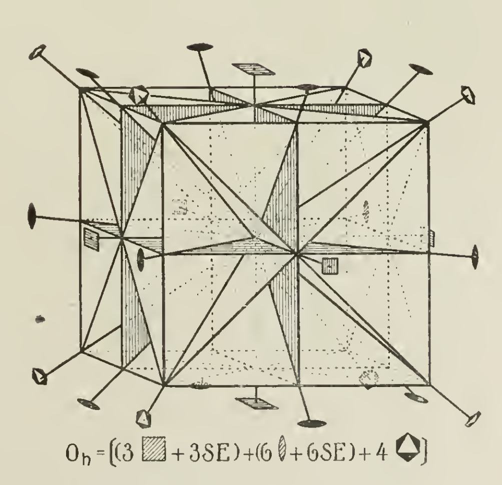


Fig. 68. Kubisch holoedrische Klasse. Hexakisoktaedrische Klasse. (Klasse 32.)

Tabelle 6. Die Klassen mit Symmetrieebenen

Symmetrieebenen einer Richtung $\mathfrak{C}_s$ = 1 SE = Klasse 15					
d) Symmetrieebenen senkrecht zu den Achsen von a) der Tabelle 4	1 Digyre + 1 Spiegelebene + 1 Symmetriezentrum $\mathfrak{C}_{2h}$ = Klasse 16	1 Trigyre + 1 Spiegelebene $\mathfrak{C}_{3h}$ = Klasse 17	1 Tetragyre + 1 Spiegelebene + 1 Zentrum $\mathfrak{C}_{4h}$ = Klasse 18	1 Hexagyre + 1 Spiegelebene + 1 Zentrum $\mathfrak{C}_{6h}$ = Klasse 19	3 Digyren + 3 Spiegelebenen + 4 Hexagyroiden $\mathfrak{T}_h$ = Klasse 20
e) Symmetrieebenen parallel den Achsen von a)	1 polare Digyre + 1 Spiegelebene + 1 Spiegelebene $\mathfrak{C}_{2v}$ = Klasse 21	1 polare Trigye + 3 Spiegelebenen $\mathfrak{C}_{3v}$ = Klasse 22	1 polare Tetragyre + (2 + 2) Spiegelebenen $\mathfrak{C}_{4v}$ = Klasse 23	1 polare Hexagyre + (3 + 3) Spiegelebenen $\mathfrak{C}_{6v}$ = Klasse 24	3 Tetragyroiden + 6 Spiegelebenen + 4 polare Trigyren $\mathfrak{T}_d$ = Klasse 25
f) Symmetrieebenen parallel den Gyroiden	Siehe oben.	—	1 Tetragyroide + 2 Spiegelebenen + 2 Digyren $\mathfrak{V}_d$ = Klasse 26	1 Hexagyroide + 3 Spiegelebenen + 3 Digyren $\mathfrak{D}_{3d}$ = Klasse 27	—
g) Symmetrieebenen in Kombination mit Achsen von b) der Achsenklassen I. Art	(1 + 1 + 1) Digyre, senkrecht auf jeder eine Spiegelebene + Symmetriezentrum $\mathfrak{V}_h$ = Klasse 28	1 Trigyre + 1 Spiegelebene, 3 Digyren mit 3 Spiegelebenen $\mathfrak{D}_{3h}$ = Klasse 29	1 Tetragyre + 1 Spiegelebene, (2 + 2) Digyren mit Spiegelebenen, 1 Symmetriezentrum $\mathfrak{D}_{4h}$ = Klasse 30	1 Hexagyre + 1 Spiegelebene, (3 + 3) Digyren mit (3 + 3) Spiegelebenen, 1 Symmetriezentrum. $\mathfrak{D}_{6h}$ = Klasse 31	3 Tetragyren mit 3 Spiegelebenen, 6 Digyren mit 6 Spiegelebenen, 4 Hexagyroiden $\mathfrak{O}_h$ = Klasse 32

Tabelle 7. Übersicht über die Symmetrieverhältnisse der Kristalle

Auf Diskontinuum bezogen		Aufs Scheinkontinuum bezogen	Auf Diskontinuum bezogen		Aufs Scheinkontinuum bezogen
Klasse	Zahl der zugehörigen Raumsysteme oder Raumgruppen	Klasse	Klasse	Zahl der zugehörigen Raumsysteme oder Raumgruppen	Klasse
$\mathfrak{C}_1$	1	C_1	$\mathfrak{C}_{3h}$	1	C_{3h}
$\mathfrak{C}_2$	3	C_2	$\mathfrak{C}_{4h}$	6	C_{4h}
$\mathfrak{C}_3$	4	C_3	$\mathfrak{C}_{6h}$	2	C_{6h}
$\mathfrak{C}_4$	6	C_4	$\mathfrak{T}_h$	7	T_h
$\mathfrak{C}_6$	6	C_6	$\mathfrak{C}_{2v}$	22	C_{2v}
$\mathfrak{T}$	5	T	$\mathfrak{C}_{3v}$	6	C_{3v}
$\mathfrak{V}$	9	V	$\mathfrak{C}_{4v}$	12	C_{4v}
$\mathfrak{D}_3$	7	D_3	$\mathfrak{C}_{6v}$	4	C_{6v}
$\mathfrak{D}_4$	10	D_4	$\mathfrak{T}_d$	6	T_d
$\mathfrak{D}_6$	6	D_6	$\mathfrak{V}_d$	12	V_d
$\mathfrak{O}$	8	O	$\mathfrak{D}_{3d}$	6	D_{3d}
$\mathfrak{C}_i$	1	C_i	$\mathfrak{V}_h$	28	V_h
$\mathfrak{S}_4$	2	S_4	$\mathfrak{D}_{3h}$	4	D_{3h}
$\mathfrak{C}_{3i}$	2	C_{3i}	$\mathfrak{D}_{4h}$	20	D_{4h}
$\mathfrak{C}_s$	4	C_s	$\mathfrak{D}_{6h}$	4	D_{6h}
$\mathfrak{C}_{2h}$	6	C_{2h}	$\mathfrak{O}_h$	10	O_h
			Total 32	Total 230	Total 32

Ergebnis

Damit sind offensichtlich alle Kombinationsmöglichkeiten von Symmetrieelementen homogener Diskontinuen erschöpft. Die Untersuchung schließt mit der Tatsache ab, daß die homogenen Diskontinuen hinsichtlich der Symmetrieeigenschaften, das heißt hinsichtlich besonderer Regelmäßigkeiten in den Punktanordnungen, in 32 Klassen eingeteilt werden können. Jede Klasse umfaßt noch eine Reihe hinsichtlich der Deckoperationen verschiedener Fälle, indem ja die bestimmtzähligen Achsenscharen aus Drehungsachsen, Schraubenachsen oder beiderlei Achsen, die Symmetrieebenenscharen aus Spiegelebenen, Gleitspiegelebenen oder beiderlei Ebenen bestehen können. Die Zahl dieser Unterfälle läßt sich ebenfalls mathematisch ableiten. Analoge Sätze wie 1—10 bestimmen, in welchem Verhältnis Schraubungskomponenten und Gleitkomponenten stehen, ob die Symmetrieelementscharen sich schneiden oder ob sie windschief aufeinander stehen, wie groß in letzterem Falle die Abstände sind usw.

Man nennt ein zu einem homogenen Diskontinuum gehöriges System von Symmetrieelementen Raumsystem, die zugehörige Gruppe der Deckoperationen Raumgruppe. Die genaue Untersuchung zeigt, daß

es hinsichtlich der Deckoperationen oder Symmetrieelemente 230 verschiedenartige Raumgruppen oder Raumsysteme gibt, die sich, wie Tabelle 7 zeigt, auf die einzelnen Klassen verteilen. Für die Raumsysteme irgend einer Klasse gilt das Klassensymbol, die einzelnen Raumsysteme der Klassen werden nach irgend einem Prinzip numeriert und die Nummern als Indizes beigeschrieben (z. B. $\mathfrak{C}_{2h}^{4}$).

Die Untersuchung zeigt ferner, daß auf den Symmetrieelementen stets Identitätsabstände vorkommen, die zu den kleinsten des homogenen Diskontinuums gehören (ungefähre Größenordnung 10^{-8} cm). Da Schraubungskomponenten und Gleitkomponenten noch Teile dieser Identitätsabstände sind, wird selbstverständlich, daß makroskopisch und mikroskopisch, das heißt aufs Scheinkontinuum bezogen, Schraubenachsen von gleichzähligen Drehungsachsen, Gleitspiegelebenen von Spiegelebenen nicht unterschieden werden können. Alle Achsen I. Art scheinen Gyren, alle Symmetrieebenen Spiegelebenen zu sein.

Ferner gehen, physikalisch gesprochen, durch jede als Punkt wahrnehmbare Stelle alle Symmetrieelemente, denn das, was uns als Punkt erscheint, umfaßt schon Millionen Nichtidentitätsräume.

Finden wir im Diskontinuum parallel einer bestimmten Richtung eine parallele Schar von Symmetrieelementen, so scheinen infolgedessen für das „Kontinuum" alle dieser Richtung parallelen Elemente Symmetrieelemente zu sein. Von den 230 Raumsystemen sind daher makroskopisch-mikroskopisch direkt nur die 32 Klassen unterscheidbar. Diese Klassen, aufs Scheinkontinuum bezogen, heißen Symmetrieklassen oder Kristallklassen.

Die Figuren 40—68 geben direkt über die erkennbaren Symmetrieverhältnisse Aufschluß. Im physikalischen Sinne gehen durch jeden Scheinpunkt unter den betreffenden Winkeln die gezeichneten Symmetrieelemente, die als Gyren, Gyroiden oder Spiegelebenen wahrnehmbar sind. Die Formeln stellen nun das unter diesen Umständen wirklich Erkennbare dar. Die Symbole der Klassen bleiben, aufs Scheinkontinuum bezogen, die gleichen, doch schreibt man zur Unterscheidung die Buchstaben in lateinischer Schrift (siehe Tabelle 7 und bei den einzelnen Figuren).

Sind somit die Kristalle reell homogene Diskontinuen, so müssen mit den gewöhnlichen Untersuchungsmethoden in bezug auf die Symmetrieverhältnisse nur 32 ganz genau bekannte Kristallklassen unterscheidbar sein.

Die Erfahrung hat dies vollkommen bestätigt, und man kannte die meisten Symmetrieklassen, bevor die Begründung in diesem Sinne

erfolgte. Eine einzige, einfache Annahme gestattet uns somit, eine ungeheure Fülle von Beobachtungsmaterial verständlich zu machen, ein Schema aufzustellen, in das sich die so zahlreichen Kristalle hinsichtlich ihrer Symmetrieeigenschaften restlos einordnen lassen.

Einer der ersten, die sich mit dem Problem der Kristallstruktur befaßten, war *René Just Hauy* (1781). Die Beziehung zwischen Raumgitterstruktur und Kristalleigenschaften erkannte der geniale *Auguste Bravais* (1848). *A. Schoenflies* (1891) und *E. v. Fedorow* haben ungefähr gleichzeitig eine vollkommene Ableitung der möglichen Symmetrieeigenschaften homogener Diskontinuen gegeben. Der Nachweis der Raumgitterstruktur mittels Röntgenstrahlen ist auf eine Anregung von *M. v. Laue* (1911) zurückzuführen. Eine systematische Behandlung der ganzen Problemstellung vom Standpunkt des Kristallographen aus hat der Verfasser versucht (1918).

6. Die zweckmäßige Wahl der Koordinatenachsen in Kristallklassen und Raumsystemen

(Die Kristallsysteme oder Raumsystemabteilungen)

Wollen wir über die spezielle Massenverteilung oder Symmetrieelementenverteilung in Raumsystemen, über das Verhalten bestimmter Richtungen in Kristallen etwas aussagen, so müssen Koordinatensysteme eingeführt werden, die eine genaue Orts- beziehungsweise Richtungsbestimmung ermöglichen.

Da es sich um dreidimensionale Gebilde handelt, sind drei nicht in einer Ebene liegende (nicht komplanare) Richtungen als Koordinatenachsen notwendig. Man wird naturgemäß nicht drei beliebige Richtungen zu Koordinatenachsen wählen, sondern man wird hierzu Richtungen verwenden, die in irgend einer Weise in dem betreffenden Massenteilchenhaufen, an dem in Untersuchung befindlichen Kristall, ausgezeichnet sind. Die Richtungen dreier relativ kurzperiodischer Translationen (aufs Diskontinuum bezogen) beziehungsweise dreier nicht komplanarer ausgezeichneter Kanten von Wachstumsformen (aufs Kontinuum bezogen) genügen diesen Bedingungen. Daß beide Wahlarten übereinstimmende Resultate ergeben können, wird später durch Einführung einer an der Erfahrung bereits bestätigten Hypothese gezeigt.

Die Beschreibung wird aber wesentlich vereinfacht, wenn da, wo Symmetrieachsen oder Symmetrieebenen auftreten, die Koordinatenachsen parallel oder senkrecht zu den Symmetrieelementen angenommen werden, eventuell auch so, daß sie die Winkel gleichwertiger Symmetrieebenen halbieren. Daß es sich dann zugleich um relativ kurze Translationsrichtungen, beziehungsweise um mögliche Kantenrichtungen handelt, läßt sich beweisen.

Es zeigt sich nun, daß sich jeweilen mehrere Kristallklassen oder Klassen von Raumsystemen zweckmäßig auf das gleiche Koordinatensystem beziehen lassen. Man vereinigt sie dann zu Kristallsystemen

(zum Teil synonym mit Syngonien) oder Raumsystemabteilungen. Bei der Darstellung der hier obwaltenden Beziehungen wollen wir von der Kontinuumsbetrachtung ausgehen.

Die Klassen C_1 und C_i besitzen weder Symmetrieachsen noch Symmetrieebenen; irgend drei nicht komplanare Kantenrichtungen dürfen zu Koordinatenachsen gewählt werden. Man nimmt sie gewöhnlich so an, daß, wenn die eine senkrecht gestellt wird, eine andere schwach von links nach rechts, die dritte relativ schwach nach vorn geneigt erscheint. Immer nennt man die vertikal gestellte Achse c-Achse, die mehr oder weniger links-rechts verlaufende b-Achse, die nach vorn verlaufende a-Achse. Alle drei Achsen bilden dann hier im vorderen rechten +-Oktanten (Bezeichnung von +- und —Richtung entsprechend wie bei geometrischen Untersuchungen) stumpfe Winkel α, β, γ miteinander. Ein derartiges Achsenkreuz heißt triklin, die zwei Klassen bilden das trikline Kristallsystem (Fig. 69).

Die Klassen C_2, C_s, C_{2h} haben eine durch Symmetriequalitäten ausgezeichnete Richtung, sie steht senkrecht auf einer Spiegelebene, ist eine Digyre, oder besitzt beide Eigenschaften gleichzeitig. Sie wird zur b-Achse des Koordinatensystems bestimmt. a und b sind dann beliebige Kantenrichtungen in der Normalebene dazu, die ja zugleich Spiegelebene sein kann.

Das Achsenkreuz heißt monoklin. Winkel α und γ sind rechte Winkel geworden. Die drei Klassen bilden das monokline Kristallsystem (Fig. 70).

C_{2v}, V und V_h besitzen drei aufeinander senkrecht stehende ausgezeichnete Richtungen, die Digyren sind, auf solchen senkrecht stehen, Symmetrieebenen parallel gehen oder alle Eigenschaften gleichzeitig besitzen. α, β, γ sind 90^0, die Koordinatenachsenrichtungen aber selbst ungleichwertig. In C_{2v} wird die polare Digyre zur c-Achse gewählt, a und b stehen darauf senkrecht und liegen in den Spiegelebenen. Achsenkreuz und Kristallsystem heißen rhombisch (Fig. 71).

Die Klassen C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_3, D_{3h} und auch C_{3i}, D_{3d} (hier aber zugleich Hexagyroide!) besitzen alle eine Trigyre. Sie wird vertikal gestellt, das heißt zur c-Achse gemacht. Nimmt man senkrecht zu ihr und parallel oder senkrecht zu eventuell vorhandenen Digyren oder Spiegelebenen. links-rechts verlaufend, die b-Achse an, so muß diese nach 120^0 und 240^0 gleichwertige Richtungen besitzen. Eine von diesen würde, als a-Achse gewählt, das Achsenkreuz vervollständigen. Die Beziehungen werden jedoch einfacher, wenn zugleich angegeben wird, wie die Verhältnisse hinsichtlich der dritten Horizontalachse liegen.

So benutzt man hier zweckmäßig drei Horizontalachsen, die, weil sie gleichwertig sind, als a_1, a_2, a_3 bezeichnet werden. Über positive und negative Richtung siehe Fig. 73. Das Achsenkreuz heißt trigonal

oder hexagonal, da auch die Klassen C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h} zweckmäßig auf ein solches bezogen werden (c-Achse = Hexagyre). Die erstgenannten Klassen faßt man zum trigonalen, die letztgenannten zum hexagonalen System zusammen. Schwankend ist die Stellung der Klassen C_{3i}, D_{3d}. Meist setzt man sie in Rücksicht auf eine etwas andere Ableitung an Stelle von C_{3h} und D_{3h}, die ihrerseits als Anhang ins hexagonale System gestellt werden. In diesem Falle wollen wir das trigonale System (nun bestehend aus den Klassen C_3, C_{3i}, C_{3v}, D_3, D_{3d})

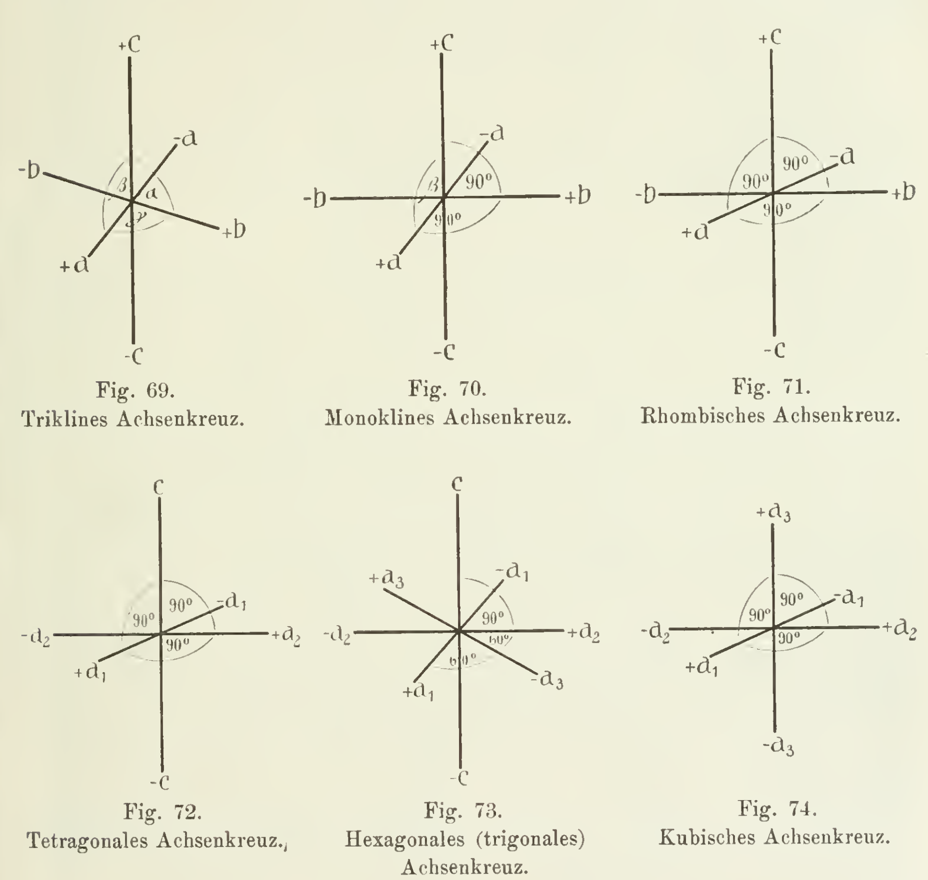


Fig. 69. Triklines Achsenkreuz.

Fig. 70. Monoklines Achsenkreuz.

Fig. 71. Rhombisches Achsenkreuz.

Fig. 72. Tetragonales Achsenkreuz.

Fig. 73. Hexagonales (trigonales) Achsenkreuz.

Fig. 74. Kubisches Achsenkreuz.

aus später zu erwähnenden Gründen rhomboedrisches System nennen. Im einzelnen ist zu bemerken, daß überall da, wo Spiegelebenen auftreten, die a-Achsenrichtungen senkrecht auf ihnen stehen, und daß in den Klassen D_3 und D_6 die a-Achsen den Digyren parallel gehen.

Das tetragonale System, bezogen auf ein tetragonales Achsenkreuz, wird von den Klassen C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}, S_4, V_d gebildet. Die vierzählige Achse ist c-Koordinatenachse. Senkrecht dazu wird eine (eventuell mit einer Digyrenrichtung parallele) Gerade zur

b-Achse gewählt, ihr gleichwertig ist im Winkelabstand von 90° die a-Achse. Diese Achsen werden daher a_1- und a_2-Achsen genannt (Fig. 72). In C_{4v} stehen sie auf Spiegelebenen senkrecht und liegen in solchen.

In den Klassen T, T_h, T_d, O, O_h sind stets drei aufeinander senkrecht stehende Richtungen zugleich gleichwertige digonale oder tetragonale Achsen; sie werden zu Koordinatenachsen und heißen a_1, a_2, a_3. Wegen der Beziehungen aller Achsen zu einfachen Richtungen am Würfel (Kubus) heißen Achsenkreuz und Kristallsystem kubisch (Fig. 74).

Die 32 Kristallklassen lassen sich daher zweckmäßig in 7 Kristallsysteme zusammenfassen. Die Benennung der Kristallklassen innerhalb der Systeme, die übrigens noch keine einheitliche ist) wird nach folgenden Prinzipien vorgenommen. Betrachtet man die Tabelle 8, die zugleich die Zusammenfassung einer Ableitung darstellt, die der auf Seite 36—45 beschriebenen analog ist (formal nur etwas ausgebauter und in etwas anderer Reihenfolge), so erkennt man, daß die in der untersten Horizontalkolonne vermerkten Glieder der trigonalen, hexagonalen, tetragonalen, kubischen Klassen die höchste Zahl von Symmetrieelementen der jeweiligen Vertikalkolonnen besitzen. In den vier zunächst darüberliegenden Horizontalkolonnen ist jeweilen nur ein Teil dieser Symmetrieelemente vorhanden. Nennt man die Klassen der untersten Kolonne Holoedrien der betreffenden Systeme, so heißen die der nächsten vier Kolonnen Hemiedrien. In den obersten zwei Kolonnen schließlich ist nur ein Teil der Symmetrieelemente der Hemiedrien vorhanden, es sind die Tetartoedrien. Die Hemiedrien mit horizontaler Spiegelebene heißen paramorph-hemiedrische Klassen, die Hemiedrien mit hemimorpher (polarer) höchstzähliger Drehungsachse und parallelen Spiegelebenen zu den c-Achsen hemimorph-hemiedrische Klassen. Die nur Achsen erster Art besitzenden Hemiedrien werden enantiomorph-hemiedrische Klassen genannt, weil die Hauptachsen Schraubenachsen von linkem oder rechtem Windungssinn sein können (siehe Seite 22).

Hemiedrien mit einer Gyroide heißen Hemiedrien (hemiedrische Klassen) II. Art. Gleicherweise kann man tetartoedrische Klassen I. und II. Art unterscheiden.

Hätte man statt der horizontalen Spiegelebenen (Kolonne c der Tabelle) bei der Ableitung Symmetriezentren neu hinzugefügt, so würden bei geradzähligen Achsen die gleichen Klassen resultiert haben, im trigonalen System hingegen würden C_{3i} und D_{3d} an Stelle von C_{3h} und D_{3h} treten. Das so gebildete System haben wir zum Unterschied bereits rhomboedrisch genannt, C_{3i} ist dann die rhomboedrisch paramorph hemiedrische Klasse, D_{3d} die rhomboedrisch holoedrische Klasse. In der Tabelle ist diese Art der Zuordnung durch Pfeile und die Bezeichnung

Tabelle 8. Die Kristallklassen

	Monogonal	Digonal		Trigonal	Hexagonal	Tetragonal	Kubisch
Ausgangsachsen	Monogyre	Digyre		Trigyre	Hexagyre	Tetragyre	3 gleichwert. Digyren
a) Einfache Ausgangsachsen	1) Ohne Symmetrieelemente Trikline Hemiedrie C_1	1 ⬮ wie 4)	Tetartoedrie I. Art	1 ▲ C_3	1 ⬢ C_6	1 ■ C_4	3 ⬮ + 4 ▲ T
b) Die Achsen sind als solche nur Drehspiegelachsen	—	2) 1 Z Trikline Holoedrie C_i	Tetartoedrie II. Art	—	1 ⬡ + Z rhomboedrisch C_{3i}	1 ◆ S_4	—
c) Senkrecht zu den Achsen von a) eine Spiegelebene	3) 1 SE Monoklin. Hemiedrie C_s	wie 5)	Paramorphe Hemiedrie	▲ + 1 SE C_{3h}	(1 ⬢ + 1 SE) + Z C_{6h}	(1 ■ + 1 SE) + Z C_{4h}	(3 ⬮ + 3 SE) + 4 ⬡ + Z T_h
d) Parallel zu den Achsen von a) eine Spiegelebene	wie 3)	6) 1 ⬮ + 1 SE + 1 SE Rhombische Hemimorphie C_{2v}	Hemimorphe Hemiedrie	1 ▲ + 3 SE C_{3v}	1 ⬢ + (3 + 3) SE C_{6v}	1 ■ + (2 + 2) SE C_{4v}	3 ◆ + 6 SE + 4 ▲ T_d
e) Senkrecht zu den Achsen von a) eine Digyre	4) 1 ⬮ Monokline Hemimorphie C_2	7) (1 ⬮ + 1 ⬮ + 1 ⬮) Rhombische Hemiedrie V	Enantiomorphe Hemiedrie	1 ▲ + 3 ⬮ D_3	1 ⬢ + (3 + 3) ⬮ D_6	1 ■ + (2 + 2) ⬮ D_4	3 ■ + 6 ⬮ + 4 ▲ O
f) Parallel zu den Drehspiegelachsen b) eine Spiegelebene	—	wie 5)	Hemiedrie II. Art	—	1 ⬡ + (3 ⬮ + 3 SE) + Z rhomboedrisch D_{3d}	1 ◆ + 2 SE + 2 ⬮ V_d	—
g) Senkrecht zu den Achsen von e) eine Spiegelebene	5) (1 SE + 1 ⬮) + 1 Z Monokline Holoedrie C_{2h}	8) (1 ⬮ + SE) + (1 ⬮ + SE) + (1 ⬮ + 1 SE) + Z Rhombisch Holoedrie V_h	Holoedrie	(1 ▲ + 1 SE) + 3 SE + 3 ⬮ D_{3h}	(1 ⬢ + 1 SE) + (3 ⬮ + 3 SE) + (3 ⬮ + 3 SE) + Z D_{6h}	(1 ■ + 1 SE) + (2 SE + 2 ⬮) + (2 SE + 2 ⬮) + Z D_{4h}	(3 ■ + 3 SE) + (6 SE + 6 ⬮) + 4 ⬡ + Z O_h

(Pfeile in der Tabelle: rhomboedrisch C_{3i} → Trigonal c) C_{3h}; rhomboedrisch D_{3d} → Trigonal g) D_{3h}.)

rhomboedrisch kenntlich gemacht. Es ist die Zuordnung, der wir späterhin den Vorzug geben werden.

Die nur aus drei oder zwei Klassen bestehenden rhombischen, monoklinen und triklinen Kristallsysteme benötigen einen einfacheren Bezeichnungsmodus. Die Klassen mit der größten Zahl der Symmetrieelemente heißen wieder Holoedrien, die übrigen in leichtverständlicher Weise kurzweg Hemiedrien oder Hemimorphien (hemiedrische und hemimorphe Klassen). Über die Einzelheiten gibt die Tabelle Auskunft.

Bei Untersuchungen am Diskontinuum werden die gleichen Richtungen zu Koordinatenachsen gewählt, sie sind zugleich kurzperiodische Translationsrichtungen. Man bezeichnet sie in beiden Fällen auch als kristallographische Achsenrichtungen (kristallographische Achsen).

Auf sie bezogen werden nun die Lagen von Massenteilchen, Punkten, Geraden und Ebenen (beziehungsweise Kanten und Flächen am Kristall) angegeben.

7. Die Bezeichnung von Flächen und Geraden an Kristallen. Achsenverhältnis und Zonenverband

Die Lage einer Fläche in bezug auf die kristallographischen Achsen und, da diese in einfacher, bekannter Beziehung zu den Symmetrieelementen stehen, auch in bezug auf diese, ist eindeutig bestimmt, wenn Größe und Vorzeichen der drei Achsenabschnitte bekannt sind.

Für die Fläche $A\,B\,C$ (Fig. 75) sind es die drei Strecken a_1, b_1, c_1 (alle mit positiven Vorzeichen, da sie auf positive Richtungen der Koordinatenachsen fallen).

Solange es sich um Untersuchungen handelt, bei denen der Kristall als Kontinuum erscheint, sind alle parallelen Flächen als identisch anzusehen. Für die Beurteilung einer Wachstumsform ist es zunächst gleichgültig, ob der Kristall klein oder groß ist, sofern er von den gleichen, einander parallelen Flächen umgrenzt wird. Die Größe ist ja lediglich von der Dauer der dem Wachstum günstigen Bedingungen abhängig[1]).

Parallele Ebenen bilden, das geht aus Fig. 76 ohne weiteres hervor, Achsenabschnitte, deren Verhältnisse gleich sind. Es ist daher bei der Kontinuumsbetrachtung zur Lagebezeichnung einer Fläche die Kenntnis der Verhältnisse a_1, b_1, c_1 notwendig und hinreichend. Die absoluten Größenwerte spielen keine Rolle.

Ist (Fig. 75) eine zweite nichtparallele Fläche $H\,K\,L$ mit dem Verhältnis der Achsenschnitte $a_2 : b_2 : c_2$ gegeben, so ist sie durch das

[1]) Soll für einen Sonderzweck (beispielsweise Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit) die absolute Lage angegeben werden, so kann man die Zentraldistanz als zweite Größe einführen. (Distanz vom Zentralpunkt oder Kristallisationsursprungspunkt aus.)

Verhältnis vollkommen charakterisiert. Doch wird es uns interessieren, in welcher Beziehung ihrerseits a_2, b_2, c_2 und a_1, b_1, c_1 zueinander stehen. Wir bilden die neuen Verhältniszahlen: $\frac{a_1}{a_2} = h$; $\frac{b_1}{b_2} = k$; $\frac{c_1}{c_2} = l$ und nennen (h k l) die Indizes der Ebene[1]) *HKL* in bezug auf das Koordinatensystem a b c und die Vergleichsfläche mit dem Achsenabschnittsverhältnis $a_1 : b_1 : c_1$. Die Vergleichsfläche würde konsequenterweise die Indizes: $\frac{a_1}{a_1} = 1$; $\frac{b_1}{b_1} = 1$; $\frac{c_1}{c_1} = 1$; also (111) bekommen[2]), man nennt sie daher Einheitsfläche. Wir wollen uns nun überlegen, welche geometrische Bedeutung dem soeben erläuterten Bezeichnungsverfahren zukommt.

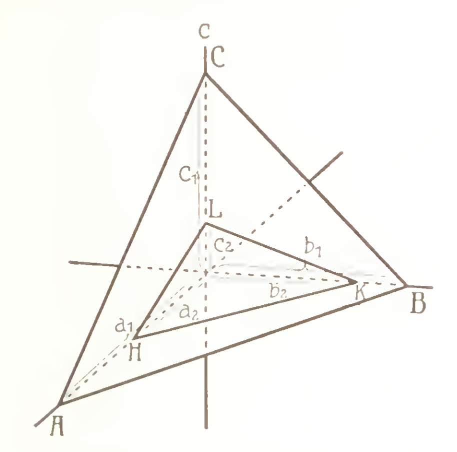


Fig. 75. Lage von Flächen zum Achsenkreuz.

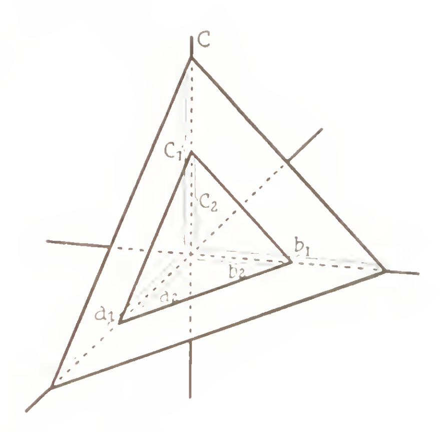


Fig. 76. Das Verhältnis der Achsenschnitte paralleler Flächen ist gleich. $a_1 : b_1 : c_1 = a_2 : b_2 : c_2$.

Die als Indizes bezeichneten Zahlenwerte h, k, l geben offenbar an, wie vielmal a_2 in a_1, b_2 in b_1, c_2 in c_1 enthalten sind. Es werden somit die Abschnitte aller neuen Flächen auf die Achsenabschnitte der Einheitsfläche bezogen. Heißen sie ma_1, nb_1, oc_1, so sind die Indizes die reziproken Werte der Zahlen m, n, o. Wir messen nun gewissermaßen auf den drei Koordinatenachsen mit verschiedenen Maßstäben, deren Einheiten im Verhältnis a_1, b_1, c_1 zueinander stehen. Auf diese

[1]) Über die Umwandlung von (h k l) in ganze, teilerfremde Zahlen siehe die nachfolgenden Erörterungen.

[2]) Die Indizes werden in runde Klammern gesetzt, der erste Index bezieht sich stets auf die a-Achse, der zweite auf die b-Achse, der dritte auf die c-Achse. Kommen zweistellige Zahlen vor, so wird man zwecks besserer Übersicht zwischen die Indizes Punkte setzen.

Einheitsmaßstäbe bezogen, stellen die Indizes die reziproken Achsenabschnitte dar[1]).

Die absoluten Werte von h k l würden natürlich verschieden ausfallen, wenn bei gleichem Verhältnis die absoluten Werte von a_2, b_2, c_2 verschieden sind. Es kommt aber gar nicht auf die absoluten Werte h k l an, sondern auf das Verhältnis h : k : l. Dem wird Rechnung getragen, indem man das Verhältnis solange erweitert beziehungsweise abkürzt, bis h k l in Form von ganzen Zahlen, die keinen gemeinsamen Teiler besitzen, auftreten. In beliebiger Annäherung würde dies stets möglich sein, auch wenn h k l in keinen bestimmten Verhältnissen zueinander stünden. Doch würden, je nach dem Grad der Annäherung an in Wirklichkeit, irrationale Zahlenwerte, sehr hohe ganze Zahlen resultieren können. Als zweckmäßig erweist sich diese Methode daher erst in Rücksicht auf den Erfahrungssatz, daß die h k l gewöhnlicher Wachstumsflächen eines Kristalls (bezogen auf eine häufige Wachstumsfläche als Einheitsfläche) als einfache ganze Zahlen darstellbar sind. Bereits zweistellige Zahlen sind zur genauen Darstellung der innerhalb der Versuchsfehler durch Winkelmessungen gefundenen Flächenlagen selten notwendig. Dieser höchst wichtige Erfahrungssatz, der einen Teil des sogenannten „Rationalitätsgesetzes“: „das Gesetz (besser die Regel) der Rationalität der Indizes“ darstellt, läßt sich an Hand einer Betrachtung homogener Diskontinuen leicht verständlich machen. Es wird darauf zurückzukommen sein.

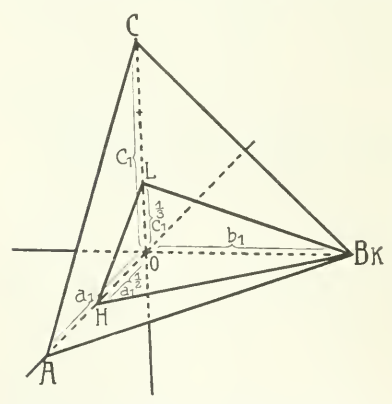


Fig. 77. Lage von Flächen zum Achsenkreuz. Rationalitätsgrenze.

Vorläufig wollen wir das, was er aussagt, an einem Beispiel veranschaulichen. Wir denken uns eine Ebene HKL parallel verschoben, bis sie mit der Einheitsfläche ABC einen Achsenabschnitt gemeinsam hat, bis z. B. K auf B fällt. Dann werden im allgemeinen H und L nicht auf A und C fallen. Der Satz sagt aber aus daß OH ein einfacher rationaler Bruchteil, beziehungsweise ein ganzzahliges Vielfaches von OA ist, ebenso OL von OC. Ist beispielsweise, wie in der Fig. 77 $OH = \frac{1}{2} OA = \frac{1}{2} a_1$; $OL = \frac{1}{3} OC = \frac{1}{3} c_1$, so lautet das Verhältnis $h : k : l : \frac{1}{\frac{1}{2}} : \frac{1}{1} : \frac{1}{\frac{1}{3}}$. Das gibt als ganze Zahlen die Indizes (213).

Eine Fläche (362) würde, wenn sie parallel verschoben wird, bis sie die c-Achse in $\frac{1}{3}$ des Abstandes der Einheitsfläche schneidet, die b-Achse in $\frac{1}{6} b_1$, die c-Achse in $\frac{1}{2} c_1$ schneiden usw.

[1]) Man hat die reziproken Werte gewählt, weil diese bei Berechnungen als ganzzählige Faktoren eingesetzt werden können (vergl. Seite 60).

Das Gesetz der Rationalität der Indizes gibt nachträglich unserem Verfahren der Einführung verschiedener Einheitsmaßstäbe auf ungleichwertigen Koordinatenachsen eine innere Berechtigung. Doch wird auch hier ein Zurückgehen auf das Diskontinuum wesentlich zum Verständnis beitragen. Wir wissen, daß in verschiedenen Richtungen, also auch in Richtung der verschiedenartigen Koordinatenachsen, die Identitätsabstände im allgemeinen ungleich groß sind. Es liegt nahe, für die einzelnen Koordinatenachsen die Größe der bezüglichen Identitätsabstände als Maßeinheit zu verwenden. Wie wir später sehen werden, stimmt das am Kristallindividuum eingeschlagene Verfahren im allgemeinen ohne weiteres überein mit dem hinsichtlich des Diskontinuums gegebenen.

Gestützt darauf, erscheint es uns selbstverständlich, daß in Kristallsystemen mit mehreren gleichwertigen Koordinatenachsen die Einheitsfläche so gewählt wird, daß sie diese gleichwertigen Achsen in absolut gleichen Abständen schneidet. Gleichwertige Richtungen besitzen ja gleiche Identitätsabstände, müssen somit auch mit gleichen Maßstäben gemessen werden.

Das Verhältnis der Achsenabschnitte der Einheitsfläche einer Kristallart und die darauf bezogenen Indizes irgendwelcher Flächen bestimmen (in Verbindung mit der Kenntnis der Winkel, welche die kristallographischen Achsen miteinander bilden) Lage und Stellung der Einzelflächen eindeutig. Man schreibt daher $a_1 : b_1 : c_1$ gesondert auf und nennt das Verhältnis das Achsenverhältnis der betreffenden Kristallart. Konventionell wird $b_1 = 1$ gesetzt, so daß $a : 1 : c$ die übliche Schreibweise darstellt. a und c sind, von den Sonderfällen der Gleichwertigkeit mit b abgesehen, irgendwelche irrationale Zahlenwerte, die von Kristallart zu Kristallart wechseln, und die, wie wir später sehen werden, für ein und dieselbe Kristallart von den äußeren Untersuchungsbedingungen (Temperatur und Druck) abhängig sind. Nur die Indizes der darauf bezogenen Flächen sind ganze Zahlen.

Hinsichtlich der Lage einer Fläche zum dreiachsigen Koordinatenkreuz lassen sich 7 Hauptfälle unterscheiden.

1. Die Fläche schneidet alle drei Achsen. Das Symbol ist (h k l), worin h, k, l irgendwelche einfache, ganze Zahlen sein können.

2. Die Fläche geht der a-Achse parallel und schneidet die b- und c-Achse. Man kann auch sagen, die Fläche schneidet die a-Achse im Unendlichen, der Achsenabschnitt ist unendlich groß (∞). Der reziproke Wert von ∞ ist 0, und bleibt natürlich 0, wenn man in Rücksicht auf das Verhältnis k : l erweitert oder abkürzt.

(0 k l) ist daher das allgemeine Symbol einer solchen Fläche.

3. Die Fläche geht der b-Achse parallel und schneidet die a- und c-Achse. Ihr Symbol ist allgemein (h 0 l), beispielsweise (201) oder (101) usw.

4. Die Fläche geht der c-Achse parallel und schneidet die a- und b-Achse. Ihr allgemeines Symbol lautet (h k 0), beispielsweise (310) oder (110) usw.

5. 6. 7. Die Fläche geht zwei Koordinatenachsen parallel und schneidet nur die dritte. Sie läßt sich parallel verschieben, bis sie diese in der Einheit trifft.

(100) ist die der Achsenebene bc parallele Fläche,
(010) geht der Achsenebene ac parallel,
(001) schneidet nur die c-Achse, liegt aber parallel der Achsenebene ab. (Siehe die Figuren 78—85.)

Wird eine Achse von einer Ebene in ihrer negativen Richtung geschnitten, so setzt man das Minuszeichen über den betreffenden Index. Das Pluszeichen wird nicht besonders angeführt. So ist $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$ eine Fläche, welche die a-Achse auf der negativen Seite, die b-Achse auf der positiven, die c-Achse wieder auf der negativen Seite schneidet.

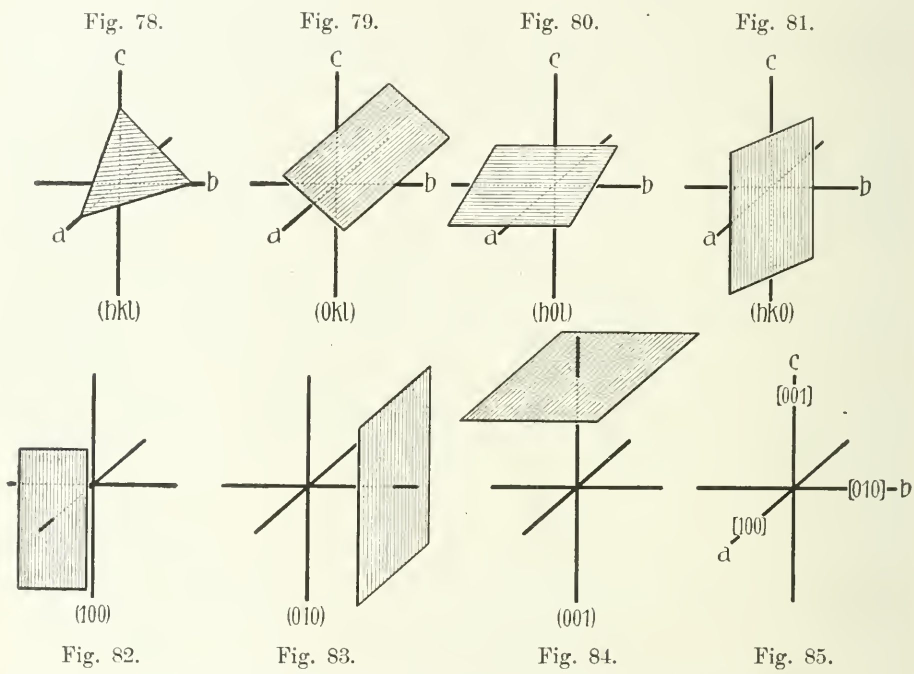


Fig. 78—85. Flächenbezeichnung und Geradenbezeichnung.

Besonderer Bemerkungen bedarf es noch hinsichtlich des trigonalen und hexagonalen Kristallsystems. Bereits ist erwähnt worden, daß hier die Flächenlagen gleichzeitig auf drei horizontale Achsen bezogen werden, wobei die positive a_1-Achse mit der positiven b-Achse einen Winkel von 120° bildet, der durch die negative a_3-Achse halbiert wird. Hinsichtlich a_1, a_2, c bleibt alles den vorhergehenden Ableitungen gemäß bestehen, die darauf bezüglichen Indizes sind h k l.

Es ist klar, daß bei gegebenem h k l der auf a_3 bezügliche Index, den wir i nennen wollen, eindeutig bestimmt ist. Es handelt sich nur darum, abzuleiten, wie er aus h und k gefunden werden kann.

Es seien (Fig. 86) a_1', a_2', a_3' die Achsenabschnitte einer Fläche, bezogen auf die a_1-, a_2-, a_3-Achse, $GE \parallel CF$, dann ist $\triangle CGE$ gleichseitig.

Es verhalten sich nun:

$DC : DG = CF : GE$ und es ist $GE = CE = a_3'$

$a_1' : (a_1' - a_3') = a_2' : a_3'$

daraus folgt: $a_3' = \dfrac{a_1' \cdot a_2'}{a_1' + a_2'}$.

Setzt man die reziproken Werte der Achsenabschnitte (die Indizes) ein, so erhält man: $\dfrac{1}{i} = \dfrac{\frac{1}{k} \cdot \frac{1}{h}}{\frac{1}{k} + \frac{1}{h}}$; $i = k + h$; nun wird a_3 negativ geschnitten, woraus folgt, daß der auf die a_3-Achse bezogene Index der negativen Summe $h + k$ gleich ist.

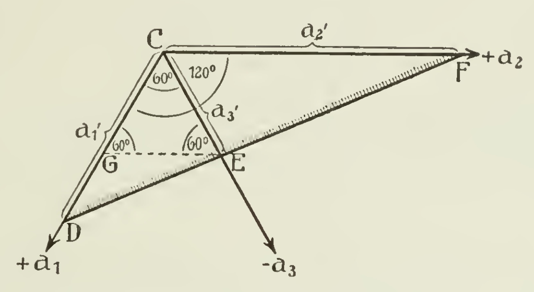


Fig. 86. Achsenabschnitte auf den Horizontalachsen bei hexagonalem Achsenkreuz.

Man schreibt nun in diesen Kristallsystemen das Symbol einer Fläche vollständig als $(h\,k\,\bar{i}\,l)$ und weiß, daß i stets der Summe von $h + k$ gleich sein muß.

Geht die Fläche der a_1-Achse parallel, so muß das Symbol lauten: $(0\,h\,\bar{h}\,l)$, geht sie der a_2-Achse parallel: $(h\,0\,\bar{h}\,l)$, der a_3-Achse: $(h\,\bar{h}\,0\,l)$. Flächen parallel der c-Achse lauten symbolisiert $(h\,k\,\bar{i}\,0)$. Die Einheitsfläche würde zu $(1\,1\,\bar{2}\,1)$, doch kann man auch eine Fläche $(1\,0\,\bar{1}\,1)$ dazu bestimmen. Jede Fläche $(h \cdot h \cdot \overline{2h} \cdot l)$ schneidet parallel verschoben die a_1- und a_2-Achse in der Einheit, somit, da beide gleichwertig sind, in absolut gleichen Abständen. Die Fläche $(0\,0\,0\,1)$ geht der Achsenebene der horizontalen Achsen parallel.

Es genügt bei der Kontinuumsbetrachtung, wenn wir von Kanten, d. h. Schnittlinien zweier Flächen, oder von irgendwelchen Geraden die Richtungen kennen, beispielsweise wissen, welche Winkel sie mit den Koordinatenachsen bilden. Wir können uns daher jede Kante kurzweg durch den Nullpunkt gelegt denken. Nun wird die Richtung einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden durch das Verhältnis der Koordinaten irgend eines ihrer Punkte bestimmt, da dieses Verhältnis für alle auf der Geraden liegenden Punkte gleich bleibt. Die auf die drei Achsen bezüglichen Koordinaten messen wir mit verschiedenen Einheitsmaßstäben, deren Verhältnis zueinander dem Achsenverhältnis gleichkommt.

Das für eine bestimmte Gerade kennzeichnende Koordinatenverhältnis X : Y : Z bringen wir durch Erweitern oder Abkürzen auf ganze teilerfremde Zahlen und nennen die so erhaltenen Zahlenwerte u v w die Indizes der Geraden. [u v w] (in eckigen Klammern) stellt das Symbol der Geraden dar.

[1 0 0] ist das Symbol der a-Achse,
[0 1 0] das Symbol der b-Achse,
[0 0 1] das Symbol der c-Achse, (siehe Fig. 85);
[u v 0] geht bei beliebiger übriger Richtung der Fläche (0 0 1) parallel,
[v 0 w] der Fläche (0 1 0),
[0 u w] der Fläche (1 0 0).

Negative Koordinatenwerte werden durch ein über die betreffenden Indizes gesetztes Minuszeichen kenntlich gemacht. Es gilt hier der Erfahrungssatz, daß an natürlichen Wachstumsformen auftretende Kanten relativ einfache Indizes besitzen. Bei trigonalen und hexagonalen Kristallen beziehen sich (u v w) auf die a_1-, a_2- und c-Achse.

Von Kristallflächen, die einer Geraden parallel gehen, beziehungsweise die eine Geradenrichtung gemeinsam haben, sagt man, sie lägen in einer Zone, sie seien tautozonal. Die Gerade heißt Zonenachse. Je zwei Flächen einer Zone schneiden sich in einer Kante, eben dieser Zonenachse, denn die Schnittkante ist die beiden Flächen gemeinsame Geradenrichtung. Zonenverbände bei Kristallen lassen sich daher sehr oft an der Parallelität der Kanten erkennen, doch können auch Flächen, die am Kristall nicht zum Schnitt kommen, eine mit einer Kante parallele Schnittgerade haben. Es ist klar, daß es zwischen den Indizes einer Geraden und einer Fläche gewisse Beziehungen gibt, wenn diese Gerade in der Ebene liegt, beziehungsweise ihr parallel gehen soll. Ferner muß notwendigerweise aus der Kenntnis der Indizes zweier Flächen das Symbol der Schnittkante abgeleitet werden können.

Zwei Gerade ihrerseits bestimmen eine beiden angehörige Ebene.

Die analytisch-geometrische Betrachtung gestattet ohne weiteres, diese Beziehungen formelgemäß zu fassen. Die Gleichung einer durch den Nullpunkt gelegten Ebene ist

$$h x + k y + l z = 0,$$

wo (h k l) die Indizes der Ebene x, y, z die Koordinaten irgend eines ihrer Punkte sind, bezogen auf Einheitsmaßstäbe, die sich wie a : b : c verhalten.

$\frac{x}{v} = \frac{y}{u} = \frac{z}{w}$ ist analoger Weise die Gleichung einer durch den Nullpunkt gehenden Geraden [u v w].

I. Eine Gerade liegt in einer Ebene, wenn sie zwei Punkte mit ihr gemeinsam hat, also außer dem Nullpunkt etwa noch den Punkt mit den Koordinaten u v w selbst.

Die Bedingung, daß eine Ebene (h k l) einer Zone [u v w] angehört, lautet daher:

$$h u + k v + l w = 0.$$

II. Eine Gerade u v w ist gleichzeitig zwei Ebenen (h k l) und ($h_1 k_1 l_1$) zugehörig, somit deren Schnittkante, wenn die Gleichungen

$$h u + k v + l w = 0$$
$$h_1 u + k_1 v + l_1 w = 0$$

gleichzeitig erfüllt sind.

Das ergibt die notwendigen und hinreichenden Bedingungen

$$u : v : w = (k\,l_1 - k_1\,l) : (l\,h_1 - l_1\,h) : (h\,k_1 - h_1\,k).$$

Dem Gedächtnis prägt sich vielleicht besser die Determinantenform ein:

h	k	l	h	k	l
h_1	k_1	l_1	h_1	k_1	l_1
	u	v	w		

III. Die durch zwei Schnittkanten $u\,v\,w$, $u_1\,v_1\,w_1$ bestimmte Ebene $(h\,k\,l)$ läßt sich mittels der beiden Gleichungen

$$h\,u + k\,v + l\,w = 0$$
$$h\,u_1 + k\,v_1 + l\,w_1 = 0$$

auf analoge Weise zu $h : k : l = (v\,w_1 - v_1\,w) : (w\,u_1 - w_1\,u) : (u\,v_1 - u_1\,v)$ berechnen.

u	v	w	u	v	w
u_1	v_1	w_1	u_1	v_1	w_1
	h	k	l		

Diese drei Zonengleichungen spielen bei der Deutung von Kristallformen eine große Rolle, die Indizes einer Fläche, die gleichzeitig zwei bekannten, beziehungsweise berechenbaren Zonen angehört, lassen sich so finden. Bei den Berechnungen im trigonalen und hexagonalen System wird der dritte Index einfach weggelassen und nach der Ausführung als negative Summe $(h + k)$ wieder ergänzt.

Es war *Christian Samuel Weiß*, der 1809 einen Gedanken von *René Just Haüy* aufgriff und die kristallographischen Achsen als Grundelemente in die Kristallographie einführte. Er war es auch, der auf die große Bedeutung der Zonenverbände aufmerksam machte. Die Bezeichnung der Flächen und Kanten durch Indizes stammt von *W. H. Miller* (1825). *Miller* wählte bei den rhomboedrischen Kristallen die Rhomboederkanten als Achsen, während *Auguste Bravais*, der Begründer der Kristallstrukturlehre, dem hexagonalen Achsenkreuz den Vorzug gab. Lange Zeit war in Deutschland eine Bezeichnungsweise von *Karl Friedrich Naumann*, in Frankreich von *A. Lévy* in Gebrauch.

8. Die Bezeichnung von Punkten, Geraden und Ebenen in den Raumsystemen. Die Elementarparallelepipede

Bei der Betrachtung von Kristallstrukturen (Diskontinuumsbetrachtung) wählt man die den kristallographischen Achsen parallelen Richtungen wiederum zu Koordinatenachsen. Die auf ihnen vorkommenden Identitätsabstände (Perioden) liefern die Einheitsmaßstäbe. Das von ihnen als den drei Kanten gebildete Parallelepiped heißt Elementarparallelepiped. Seine Eckpunkte stellen identische Punkte dar. Es umfaßt also sicherlich mindestens einen Raum der Nichtidentität, und die Untersuchung der Verhältnisse in einem Elementarparallelepiped gibt über den Bau des ganzen Diskontinuums Aufschluß, da dieses ja nur aus lückenlos aneinandergereihten, parallelgestellten Elementarparallelepipeden besteht. Es erhebt sich bloß die Frage, ob die Eckpunkte ein vollständiges System der identischen Punkte bilden, oder ob noch andere, mit ihnen identische Punkte im Innern vorkommen können. Im ersten Falle würde das Volumen des Elementarparallelepipeds dem des

Nichtidentitätsraumes entsprechen, im zweiten Falle wäre es ein Vielfaches davon. Von drei Perioden, die ein einfaches Parallelepiped der Nichtidentität bestimmen, sagt man, sie bilden ein primitives Tripel. Das Parallelepiped ist einfach primitiv. Umfaßt ein Parallelepiped ein n-faches des Raumes der Nichtidentität, so enthält es auch n-mal so viel identische Punkte als jener. Es wird daher n-fach primitiv genannt.

Die mathematische Untersuchung zeigt nun, daß es immer Elementarparallelepipede gibt, die höchstens vierfach primitiv sind. Nur in den Flächenmitten und dem Parallelepipedzentrum können noch Punkte sein, um die herum die Anordnung gleich ist wie um die Eckpunkte.

Im ganzen lassen sich 14 hinsichtlich der Winkel und der Art der identischen Punktverteilung prinzipiell verschiedene Elementarparallelepipede (kurzweg Raumgitterformen, Translationsgruppen genannt) voneinander unterscheiden (Fig. 87—100) *(Bravais)*.

Sie geben zugleich an, nach welchem Schema sich identische Punkte wiederholen, und verteilen sich folgendermaßen auf die einzelnen Raumsystemabteilungen (Kristallsysteme):

1. Trikline Abteilung. Keine Translationen sind vor anderen ausgezeichnet. Irgend ein primitives Tripel mit den ∡ α, β, γ und den Perioden a, b, c kann als Elementarparallelepiped gewählt werden. (Triklines, einfach primitives Elementarparallelepiped) Fig. 87.

2. Monokline Abteilung. α und $\gamma = 90^{\circ}$, $\beta \gtreqless 90^{\circ}$, a, b, c verschieden groß. Das Elementarparallelepiped ist einfach primitiv (einfach primitives, monoklines Elementarparallelepiped Fig. 88; oder es läßt sich so wählen, daß im Zentrum einer Fläche ein mit den Eckpunkten identischer Punkt auftritt (Fig. 89 doppeltprimitiv, flächenzentriert).

3. Rhombische Abteilung. Das rhombische Elementarparallelepiped ($\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$; a, b, c ungleichwertig) ist:

I. einfach primitiv Fig. 90;

II. es besitzt in den Mitten eines Flächenpaares mit den Eckpunkten identische Punkte. Wo a, b, c beliebig vertauscht werden können, wählt man dieses Flächenpaar zu Basisflächen (doppelt primitiv, basisflächenzentriert) Fig. 91;

III. es besitzt im Zentrum einen mit den Eckpunkten identischen Punkt, Fig. 92, (doppelt primitiv, innenzentriert);

IV. alle Flächenpaare besitzen in den Zentren mit den Eckpunkten identische Punkte, Fig. 93 (vierfach primitiv, allseitig flächenzentriert).

4. Rhomboedrische Abteilung. Die Identitätsabstände in Richtung der a_1, a_2 und der c-Achse bestimmen das Elementarparallelepiped. $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$. a = b (bezw. $a_1 = a_2$), c verschieden.

Das hexagonale Elementarparallelepiped ist einfach primitiv, Fig. 94, oder dreifach primitiv. Im letzteren Falle liegen auf den Ebenen in $\frac{1}{3}$- und $\frac{2}{3}$-Höhe im Schwerpunkte je eines der zwei gleichseitigen Dreiecke, in die das Schnittparallelogramm (schraffiert) zerfällt, mit den Eckpunkten identische Punkte. Ein primitives Parallelepiped besitzt dann die Gestalt von Fig. 95: a = b = c; $\alpha = \beta = \gamma$. Die Richtung vom obersten zum untersten Punkt ist den trigonalen Achsen parallel. Einen derartigen Körper nennt

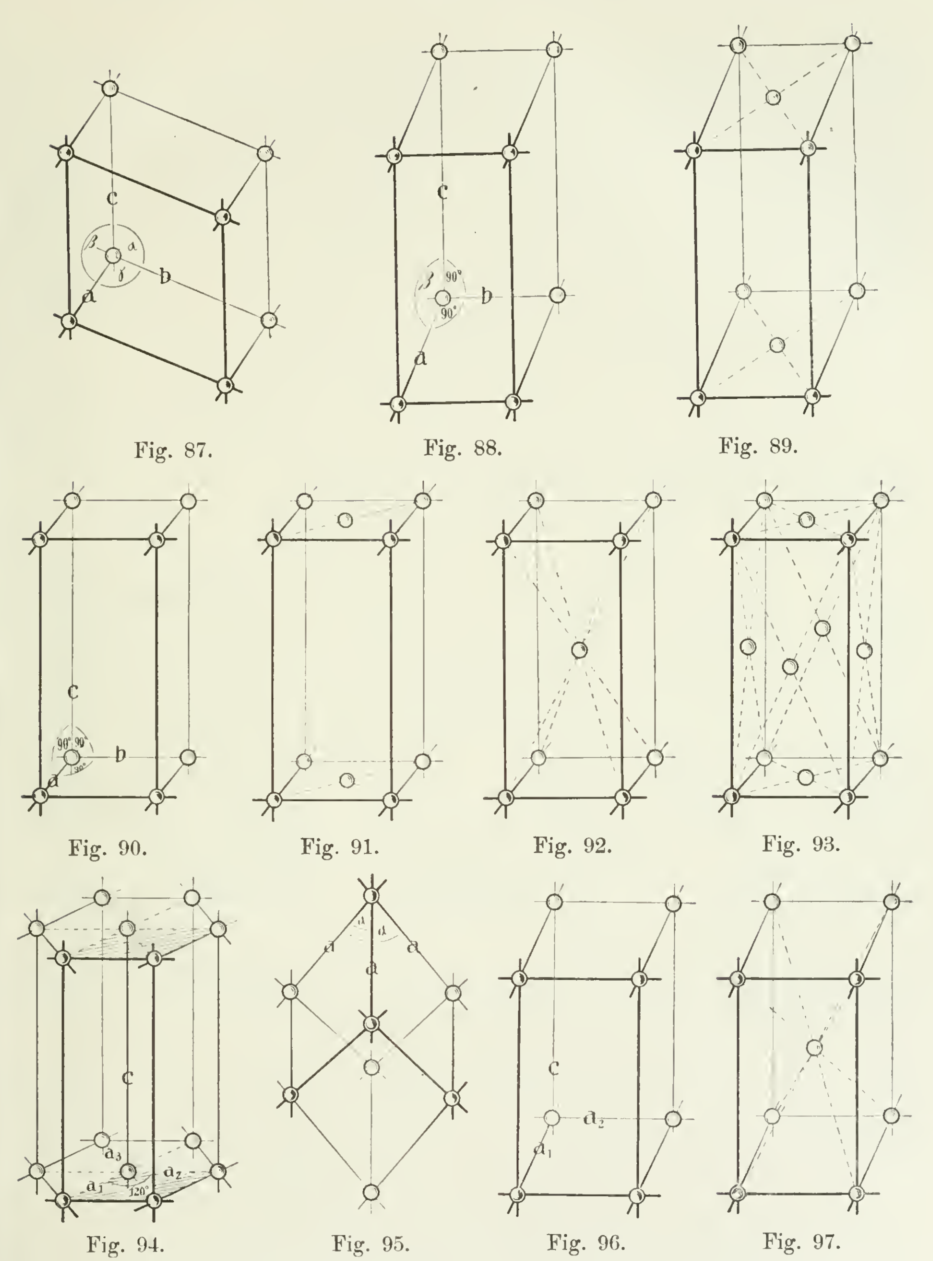


Fig. 87. Fig. 88. Fig. 89. Fig. 90. Fig. 91. Fig. 92. Fig. 93. Fig. 94. Fig. 95. Fig. 96. Fig. 97.

Fig. 87. Triklines Elementarparallelepiped. — Fig. 88. Einfach-monoklines Elementarparallalepiped. — Fig. 89. Flächenzentriertes monoklines Elementarparallelepiped. Fig. 90. Einfach-rhombisches Elementarparallelepiped. — Fig. 91. Basisflächenzentriertes rhombisches Elementarparallelepiped. — Fig. 92. Innenzentriertes rhombisches Elementarparallelepiped. — Fig. 93. Allseitig flächenzentriertes rhombisches Elementarparallelepiped. — Fig. 94. Hexagonales Elementarparallelepiped. — Fig. 95. Rhomboedrisches Elementarparallelepiped. — Fig. 96. Einfach-tetragonales Elementarparallelepiped. — Fig. 97. Innenzentriertes, tetragonales Elementarparallelepiped.

man Rhomboeder, die Translationsgruppe rhomboedrisch. In jeder der Klassen $\mathfrak{C}_3$, $\mathfrak{C}_{3i}$, $\mathfrak{C}_{3v}$, $\mathfrak{D}_3$, $\mathfrak{D}_{3d}$ gibt es Raumsysteme mit primitiven Parallelepipeden dieser Art. Deshalb die Zusammenfassung dieser Klassen zur rhomboedrischen Abteilung.

Viele Kristallographen wählen in diesen Klassen die Kanten eines Rhomboeders zu Koordinatenachsen und beziehen die Flächenlagen darauf. Es stellt dies eine Abweichung vom Verfahren beispielsweise in der rhombischen Abteilung dar, die in diesem Buche konsequenterweise nicht befolgt wird. Immerhin möge erwähnt werden, wie man aus den auf das hexagonale Achsenkreuz bezüglichen Indizes einer Fläche (*Bravais*sche Indizes) diejenigen erhält, welche sich auf die Kanten des Rhomboeders mit der Fläche $(10\bar{1}1)$ als Seitenfläche beziehen (*Miller*sche Indizes). Heißen die ersteren $(hk\bar{i}l)$, die letzteren (pqr), so gelten die Transformationen:

$$p = 2h + k + l; \quad q = k - h + l; \quad r = -2k - h + l;$$

$$h = \frac{p - q}{3}; \quad k = \frac{q - r}{3}; \quad \bar{i} = \bar{h} + \bar{k}; \quad l = \frac{p + q + r}{3}.$$

5. Die übrigen Klassen der trigonalen, sowie die Raumsysteme der hexagonalen Abteilung lassen sich immer auf einfach primitive hexagonale Elementarparallelepipede (Fig. 94) beziehen (schraffierte Grundfläche).

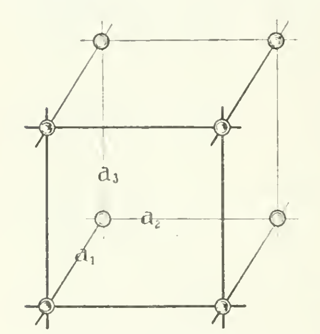


Fig. 98. Einfacher Elementarwürfel.

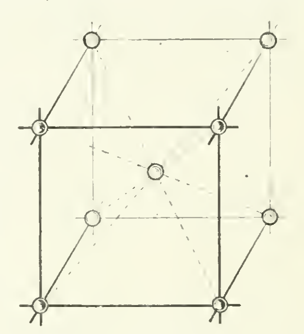


Fig. 99. Innenzentrierter Elementarwürfel.

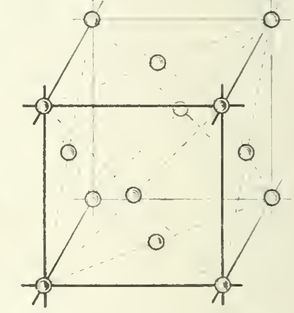


Fig. 100. Allseitig flächenzentrierter Elementarwürfel.

6. Tetragonale Abteilung. Es lassen sich tetragonale Elementarparallelepipede bilden ($a = b$; c verschieden), die entweder einfach primitiv (Fig. 96) oder doppelt primitiv innenzentriert sind (Fig. 97).

7. Kubische Abteilung. Das Elementarparallelepiped ist ein Würfel mit $a_1 = a_2 = a_3$. Der Würfel ist einfach primitiv (Fig. 98) oder doppelt primitiv, innenzentriert (Fig. 99) oder vierfach primitiv, allseitig flächenzentriert (Fig. 100).

In den Raumsystemklassen sind jeweilen ganz bestimmte Raumsysteme dem einen oder anderen der darin möglichen Elementarparallelepipede zugeordnet. Es bilden dann alle identischen Punkte Gitter der Art des betreffenden Elementarparallelepipedes (mit allen darin vorkommenden Zentrierungen).

Auf die Elementarparallelepipede werden nun Punkte, Gerade und Ebenen bezogen, wobei die Kantenlängen (Perioden) als Einheitsmaßstäbe figurieren. Es genügt, in einem Parallelepiped diejenigen Elemente anzugeben, die nicht durch Elementartranslationen aus einander ableitbar sind.

Zum Eckpunkt links hinten unten, dem Nullpunkt ⟦0 0 0⟧ [1]), gehören ohne weiteres alle Punkte ⟦r s t⟧, worin r, s, t irgendwelche + oder — ganze Zahlen einschließlich Null sind. Die Kantenlängen des Elementarparallelepipeds stellen ja die Einheiten dar, so daß alle diese Punkte Eckpunkte der parallel aneinander gereihten Elementarparallelepipede sind. Die Eckpunkte des ersten Elementarparallelepipedes lauten beispielsweise (Fig. 101) ⟦0 0 0⟧, ⟦0 1 0⟧, ⟦1 0 0⟧, ⟦1 1 0⟧, ⟦0 0 1⟧, ⟦0 1 1⟧, ⟦1 0 1⟧, ⟦1 1 1⟧. Es genügt, von allen diesen Punkten den Punkt ⟦0 0 0⟧ anzugeben.

Alle anderen Punkte ⟦m n p⟧ bilden mit den Eckpunkten kongruente Gitter, die Koordinaten der elementar zugehörigen Punkte sind daher gegeben durch ⟦m + r, n + s, p + t⟧, wobei r, s, t die gleiche Bedeutung

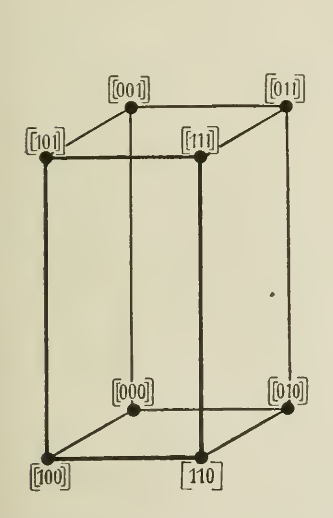


Fig. 101. Punktbezeichnung im Elementarparallelepiped.

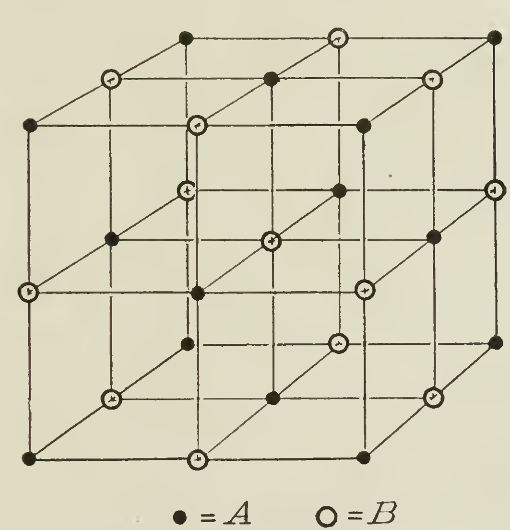


Fig. 102. Atomverteilung im Elementarwürfel des Kochsalzbautypus (nach Bragg). A = Na; B = Cl.

zukommt wie vorhin. Es genügt, die Koordinaten von ⟦m n p⟧ im ersten Elementarparallelepiped anzugeben. m, n, p sind dann echte Brüche mit Einschluß von Null.

So bilden beispielsweise in den kubisch kristallisierenden Substanzen Ag, Au, Cu, Pb, Al die Atomschwerpunkte flächenzentrierte, würfelförmige Gitter (Fig. 100).

Die Struktur als Massenverteilung wird durch die Angabe der Kantenlänge der Würfel und durch die Feststellung, daß in ⟦0 0 0⟧ ⟦$\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0$⟧ ⟦$\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}$⟧ ⟦$0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}$⟧ Atomschwerpunkte gleicher Art liegen, eindeutig bestimmt.

Die Kantenlängen besitzen folgende Größe:

Al = $4{,}07 \times 10^{-8}$ cm; Pb = $4{,}91 \times 10^{-8}$ cm; Cu = $3{,}61 \times 10^{-8}$ cm;
Au = $4{,}07 \times 10^{-8}$ cm; Ag = $4{,}06 \times 10^{-8}$ cm.

[1]) Punktsymbole werden in doppelte eckige Klammern gesetzt.

Die in einem Elementarwürfel erkenntlichen Schwerpunktlagen von Na und Cl des kubisch kristallisierenden Steinsalzes (NaCl) gehen aus Fig. 102 hervor.

Die Na-Atome haben die Lagen von $[\![0\ 0\ 0]\!]$ $[\![\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0]\!]$ $[\![\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}]\!]$ $[\![0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]\!]$, die Cl-Atome von $[\![\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]\!]$ $[\![\frac{1}{2}\ 0\ 0]\!]$ $[\![0\ \frac{1}{2}\ 0]\!]$ $[\![0\ 0\ \frac{1}{2}]\!]$. a (die Würfelkantenlänge) $= 5{,}60 \times 10^{-8}$.

Gleiche Struktur (natürlich mit etwas anderen Kantenlängen) besitzen NaF, KCl, PbS usw. Im Strukturwürfel des Diamanten (C) liegen die C-Atomschwerpunkte in

$$[\![0\ 0\ 0]\!]\ \ [\![\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ 0]\!]\ \ [\![\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2}]\!]\ \ [\![0\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}]\!]\ \ [\![\tfrac{1}{4}\ \tfrac{1}{4}\ \tfrac{1}{4}]\!]\ \ [\![\tfrac{3}{4}\ \tfrac{3}{4}\ \tfrac{1}{4}]\!]\ \ [\![\tfrac{3}{4}\ \tfrac{1}{4}\ \tfrac{3}{4}]\!]\ \ [\![\tfrac{1}{4}\ \tfrac{3}{4}\ \tfrac{3}{4}]\!]$$

$a = 3{,}55 \times 10^{-8}$ cm.

Ähnlich ist der Bau von Zinkblende ZnS (kubisch hemimorph). Die Lagen der ersten vier Punkte kommen den Zn-, die der zweiten vier Punkte den S-Atomen zu. $a = 5{,}40 \times 10^{-8}$ cm. (Fig. 103).

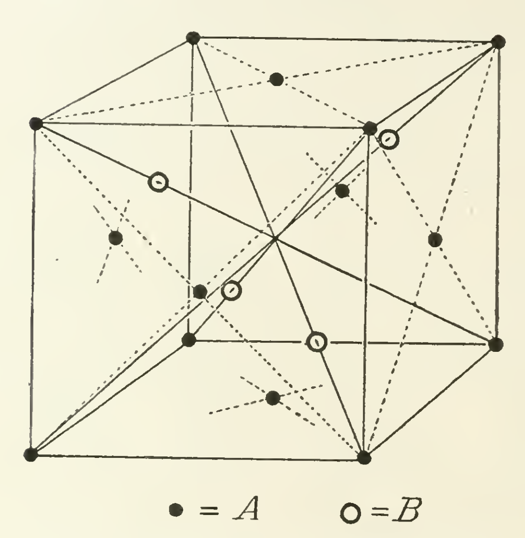


Fig. 103. Atomverteilung im Elementarwürfel des Typus Zinkblende (nach **Bragg**). A = Zn; B = S.

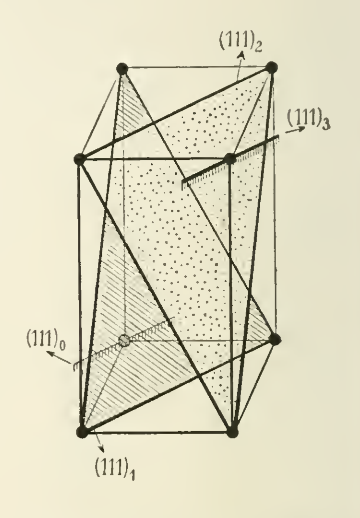


Fig. 104. Durch Gitterpunkte gehende Ebenen (1 1 1).

Bei der Diskontinuumsbetrachtung werden wir Ebenen und Gerade nach genau den gleichen Prinzipien symbolisieren wie bei der Kontinuumsbetrachtung. a, b, c, die Kantenlängen der Elementarparallelepipede, sind nun Einheitsmaßstäbe. Die Einheitsfläche ist der Fläche, die durch die Punkte $[\![1\ 0\ 0]\!]$ $[\![0\ 1\ 0]\!]$ $[\![0\ 0\ 1]\!]$ geht, parallel.

Jetzt aber sind nicht mehr alle parallelen Flächen oder alle Geraden einander identisch[1]) oder elementar identisch. Besonders zur genauen Lagenfixierung der ja nicht mehr durch einen Punkt gehenden Symmetrieelemente muß zwischen parallelen, ungleich weit vom Nullpunkt entfernten Elementen unterschieden werden.

[1]) Zwei Flächen oder zwei Gerade sind einander identisch, wenn zu jedem Punkt des einen Elementes ein identischer Punkt des anderen Elementes zugeordnet werden kann.

Die Gleichung einer beliebigen, nicht durch den Nullpunkt gehenden Ebene lautet:

$$h m + k n + l p = d,$$

wo m, n, p wieder Koordinaten eines den Ebenen angehörigen Punktes sind, bezogen auf a, b, c als Einheitsmaßstäbe. (h k l) sind teilerfremde ganze Zahlen. Die den Eckpunkten des Elementarnetzes entsprechenden Punkte sind nach dem Vorhergehenden ebenfalls ganze Zahlen. d ist somit für diejenigen Ebenen (h k l), die durch Gittereckpunkte des Elementarnetzes gehen (elementar identische Ebenen), eine ganze Zahl, und es läßt sich zeigen, daß irgend eine + oder — ganze Zahl (einschließlich Null) als derartiger d-Wert auftreten kann. (Beispiel Fig. 104.) Für eine durch irgend einen einen andern Punkt [[m n p]] gehende Ebene erhält man einen nicht ganz-zahligen d-Wert. Die den zugehörigen Gittern beigeordneten Punkte gehen dann durch Ebenen mit $d' = d + r$, wo r irgend eine positive oder negative ganze Zahl darstellt. d bestimmt zusammen mit (h k l) die Lage einer Ebene ganz genau. Man nennt d die Kennziffer und schreibt das Symbol zu $(h k l)_d$.

Die Gleichungen einer nicht durch den Nullpunkt gehenden Geraden lautet:

$$n = \frac{v}{u} m + B \qquad p = \frac{w}{u} m + C,$$

worin B und C die Koordinaten des Durchstoßpunktes der Geraden auf der b c-Ebene sind. Das Symbol wird zu $[u v w]^{BC}$.

Das Gitternetz der Eckpunkte der Elementarparallelepipede bildet in jeder Ebene $(h k l)_d$ (d = irgend eine ganze Zahl) ein Netzsystem, dessen Gestalt außer von a, b, c, α, β, γ nur von h k l abhängig ist. Der Inhalt eines kleinsten Parallelogrammes dieser Netzebene läßt sich berechnen zu:

$$J^2_{(hkl)} = h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2 h k a b c^2 (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) + 2 h l a b^2 c (\cos \gamma \cdot \cos \alpha - \cos \beta) + 2 k l a^2 b c (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha).$$

Der Abstand zweier nächster, elementar identischer Ebenen wird zu

$$\delta = \frac{a b c \sqrt{1 + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma}}{J_{(hkl)}}.$$

Aus der ersten Formel ist ersichtlich, daß der Inhalt dieser Parallelogramme um so kleiner ist, je einfacher die Zahlen h k l sind. Da die Massenteilchen sich mindestens in Elementargitternetzen wiederholen müssen, ist ceteris paribus die Belastung einer Ebene mit Massenteilchen um so größer, je kleiner die Gitterparallelogramme auf der betreffenden Ebene sind.

Die Ebenen mit kleinen ganzzahligen Indizes sind somit zugleich die am stärksten belasteten. Und das auf die Wachstumsflächen eines Kristalles bezügliche „Gesetz“ der Rationalität der Indizes würde lediglich aussagen, daß die häufigsten Wachstumsflächen zugleich relativ stark belastete Flächen darstellen. Es erfährt also dieses Gesetz durch die Diskontinuumsbetrachtung eine einfache Erläuterung.

Es muß jedoch erwähnt werden, daß das früher als einheitlich angesehene Gesamtrationalitätsgesetz zwei ungleichwertige Wurzeln hat. Man hat dieses Gesetz schon lange als empirisch feststehend betrachtet und daraus abgeleitet, daß die Kristalle keine fünfzähligen Achsen besitzen können. Das Auftreten fünfzähliger Achsen würde nämlich

ohne weiteres bedingen, daß die einer Fläche gleichwertigen Flächen Indizes besitzen, die im irrationalen Verhältnis zu denen der Ausgangsflächen stehen. Fünfzählige Achsen sind aber mit der homogenen diskontinuierlichen Struktur der Materie unverträglich. Da es heute als Tatsache angesehen werden kann, daß die Kristalle raumgitterartig struiert sind, kann mit Sicherheit behauptet werden, daß wir nie Kristalle mit fünfzähligen Achsen auffinden werden. Flächen mit sehr hohen Indexzahlen sind im übrigen lediglich Flächen von geringer Belastung und kleinem Elementarabstand. Es ist nicht einzusehen, warum sie unter bestimmten Bedingungen nicht in Wachstums- oder noch eher in Lösungsformen vorkommen sollten. Je höher die Indexzahlen sind, um so schwieriger ist es zu erkennen, ob von einem wirklich rationalen oder irrationalen Verhältnis gesprochen werden kann. In der Tat kennt man derartige Flächen an einer Reihe von Kristallen, insbesondere häufig als erste Lösungsflächen. Man nennt sie, da sie in ihren Winkelwerten Flächen mit einfachen Indizes benachbart sind, Vizinalflächen. Es können solche Flächen jedoch auch beim Wachstum auftreten.

Häufig liegen sie in ganz bestimmten Zonen und erzeugen dann auf den Hauptflächen dieser Zonen (parallel den Zonenachsen) eine Streifung, die als Kombinationsstreifung bezeichnet wird.

Auf Grund der Formeln auf Seite 67 läßt sich eine Normalreihe der Flächenfolge mit abnehmender Belastung aufstellen. Sobald aber außer in den Eckpunkten eines Elementargitters weitere Massenteilchen vorhanden sind, werden diese die tatsächliche Reihenfolge verändern. Es ist dann zunächst auf die Lage und die verschiedenen Atomgewichte der Massenteilchen Rücksicht zu nehmen. Außerdem besitzt jedes Raumsystem seine individuellen Merkmale. Das Problem ist einer systematischen Behandlung fähig, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden kann.

Die Fläche (111) braucht dann von allen die drei Achsen schneidenden Flächen nicht die am stärksten belastete zu sein, sie kann deshalb oder aus anderen Gründen als Wachstumsfläche (hkl) zurücktreten. In solchen Fällen würde der Kristallograph eine andere Fläche (hkl) zur Einheitsfläche wählen, das makroskopisch festgelegte Achsenverhältnis $a:1:c$ würde nicht direkt das Verhältnis der Elementartranslationen sein, sondern ein Verhältnis $ma:1:nc$.

Erst die Untersuchungen der Kristallstrukturen können derartige Unstimmigkeiten aufdecken, und es wird dann im Einzelfall die Frage akut, ob das makroskopisch angenommene Achsenverhältnis zu ändern ist, oder ob auch für die Darstellung der Struktur ein ihm entsprechendes Grundparallelepiped angenommen werden soll.

9. Die stereographische Projektion. Die Flächenformen in den einzelnen Kristallklassen. Die Flächensymmetrie

Die Erörterungen der vorhergehenden Abschnitte liefern uns die Grundlage, die eine Einzelbetrachtung der Verhältnisse in den verschiedenen Kristallklassen oder in den Raumsystemen ermöglicht. Wir beschränken uns zunächst auf die bei der Kontinuumsbetrachtung wahrnehmbaren Beziehungen. Die Deckoperationen, die den einzelnen Kristallklassen zukommen, die Lage der Symmetrieelemente zu den kristallographischen Achsen, sind uns bekannt. Wir wissen anderseits, wie Richtungen oder Flächen bezeichnet werden können, um ihre

Stellung den Symmetrieelementen und den Koordinatenachsensystemen gegenüber zu fixieren.

Durch die an Symmetrieelemente gebundenen Deckoperationen werden einer Richtung gleichwertige Richtungen zugeordnet. Es sind das alle die Richtungen, in welche die erste infolge der Drehungen, Spiegelungen und Drehspiegelungen übergeht. Da nach Ausführung der Operationen vollständige Deckung stattfindet, müssen alle gleichwertigen Richtungen in geometrischer, physikalischer und chemischer Hinsicht sich gleich verhalten. Entsprechendes gilt hinsichtlich der aus einer Fläche mittels der Deckoperationen abgeleiteten gleichwertigen Flächen. Die Gesamtheit aller einander gleichwertigen Richtungen wird ein gleichwertiger Komplex von Richtungen genannt, die Gesamtheit aller einander gleichwertigen Flächen ein gleichwertiger oder einfacher Flächenkomplex, beziehungsweise eine einfache Flächenform. Ist eine Richtung zugleich Richtung einer Drehungsachse, oder liegt sie in einer Spiegelebene, so führen die zugehörigen Deckoperationen die Richtung in sich selber über. Steht eine Fläche auf einer Drehungsachse oder auf einer Spiegelebene senkrecht, so führen die zugehörigen Drehungen beziehungsweise die Spiegelungen die Fläche ebenfalls in sich selbst über. Haben Richtungen oder Flächen den Symmetrieelementen gegenüber eine beliebige allgemeine Lage, so führt jede Deckoperation das betreffende geometrische Gebilde in ein neues gleichwertiges über. Da aber eine bestimmte Zahl von Symmetrieelementen die anderen bedingt, so ergeben nur die voneinander unabhängigen Deckoperationen wirklich neue Lagen.

Bei derartig allgemeiner Lage ist die Zahl der einander gleichwertigen Richtungen bezw. der darauf senkrecht stehenden Flächen in einer Kristallklasse eine ganz bestimmte. Folgende Tabelle (9) gibt darüber Auskunft:

Tabelle 9

Triklin		Monoklin		Rhombisch	
Hemiedrie	1	Hemimorphie	2	Hemimorphie	4
Holoedrie	2	Hemiedrie	2	Hemiedrie	4
		Holoedrie	4	Holoedrie	8

	Trigonal	Hexagonal	Tetragonal	Kubisch
Tetartoedrie I. Art	3	6	4	12
Tetartoedrie II. Art	—	6	4	—
Paramorphe Hemiedrie	6	12	8	24
Hemimorphe Hemiedrie	6	12	8	24
Enantiomorphe Hemiedrie	6	12	8	24
Hemiedrie II. Art	—	12	8	—
Holoedrie	12	24	16	48

Man sieht, daß eine Flächenform allgemeiner Lage in den Hemiedrien aus halb so viel Flächen besteht wie in der Holoedrie des gleichen Systems, in den Tetartoedrien aus einem Viertel. Das macht nochmals die Namengebung verständlich.

Es soll nun, vor der Besprechung der Einzelheiten, eine graphische Darstellung erwähnt werden, die uns bei den Erläuterungen wesentliche Dienste leisten wird.

Wir denken uns um einen Kristall eine Kugel konstruiert. Der Kristall wird gemäß unserer Vereinbarung aufgestellt: die c-Achse ist Vertikalachse. Die Lage [1]) der vorhandenen Symmetrieelemente ist dann die der Figuren 40—68. Jede durch das Zentrum der Kugel gehende Gerade besitzt mit der Kugeloberfläche einen Durchstoßpunkt. Der

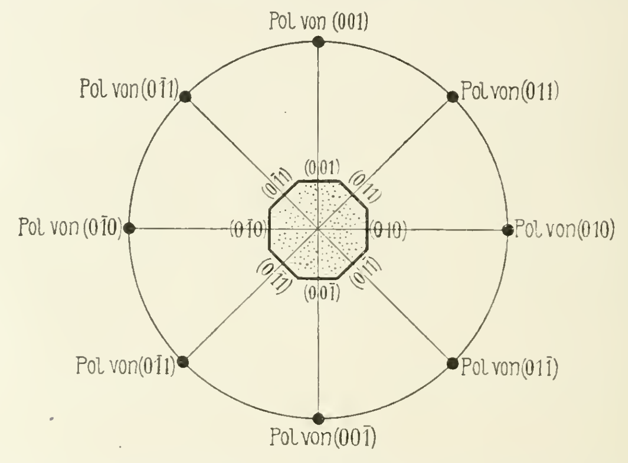


Fig. 105. Kugelprojektion. Vertikalschnitt durch die Kugel. (Links unten lies: $(0\bar{1}\bar{1})$ statt $(0\bar{1}0)$.)

Geraden entspricht eine bestimmte Richtung im Kristall, die durch eben diesen Durchstoßpunkt fixiert wird. Die + c-Achse selbst wird beispielsweise im Nordpol, die — c-Achse im Südpol ausstechen. Handelt es sich um einen Kristall mit rechtwinkligem Achsenkreuz (rhombisch, tetragonal, kubisch), so werden a- und b-Achse die Kugeloberfläche in der Äquatorialebene schneiden, die a-Achse vorn und hinten, die b-Achse rechts und links. Die Lage einer Fläche wird durch die Lage des Durchstoßpunktes ihrer Normalen genügend charakterisiert. Wir fällen somit vom Kugelmittelpunkt (einem Punkt im Innern des Kristalls) die Lote auf die Flächen und suchen ihre Durchstoßpunkte auf. Diese Durchstoßpunkte nennen wir die Pole der Flächen, oder kurz die Flächenpole (Fig. 105).

[1]) Mit Ausnahme der monoklin hemimorphen Klasse, wo die Digyre zur b-Achse gewählt wird.

Handelt es sich um einen rhombischen Kristall, so fällt beispielsweise der Pol von (001) in den Nordpol, der Pol von $(00\bar{1})$ in den Südpol. (100) und (010) haben ihre Pole in der Äquatorialebene im Winkelabstand von 90° (vorn und rechts seitlich).

Jede Flächennormale bildet mit irgend einer der Ebene angehörigen Geraden rechte Winkel; Flächen, die einer Zone angehören, haben eine Gerade, die Zonenachse, gemeinsam. Alle Lote tautozonaler Flächen stehen daher senkrecht auf der Zonenachse, sie liegen in einer durch den Kugelmittelpunkt gehenden Ebene, die ihrerseits senkrecht auf der Zonenachse steht. Nun schneidet aber jede durch den Mittelpunkt gehende Fläche die Kugel in einem größten Kreis (Großkreis). Daraus folgt unmittelbar der wichtige Satz: **Die Pole tautozonaler Flächen liegen auf einem Großkreis.** Die Flächen erscheinen somit bei dieser Darstellung als Punkte, die Zonen als Großkreise (Zonenkreise). Der Winkel, den zwei Flächen miteinander bilden, wird senkrecht zur

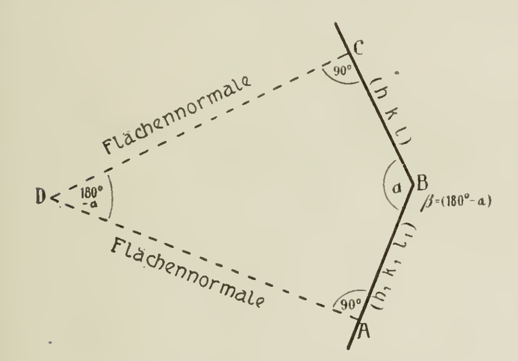


Fig. 106. Innerer Flächenwinkel und Normalenwinkel.

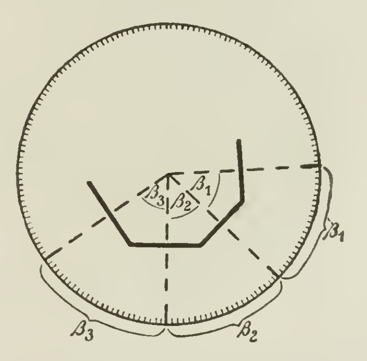


Fig. 107. Die Winkel zwischen tautozonalen Flächen.

gemeinsamen Schnittkante gemessen. Er wird dargestellt durch die Lote auf dieser Schnittkante, die somit auch auf den Flächennormalen senkrecht stehen. Diese Lote liegen also in der gleichen Ebene wie die Flächennormalen und stehen auf ihnen senkrecht (Fig. 106).

α = Flächenwinkel (innerer Flächenwinkel) (Fig. 106),
$\beta = (180^0 - \alpha)$ = (äußerer Flächenwinkel) = Normalenwinkel (Fig. 106).

Die Figur 106 zeigt, daß in dem zwei rechte Winkel enthaltenden Viereck $ABCD$ der Normalenwinkel das Supplement des inneren Flächenwinkels ist. Er ist gleich $\measuredangle\,\beta$, der als äußerer Flächenwinkel bezeichnet wird. Die Winkel, welche die Flächennormalen miteinander bilden, geben uns somit direkt die Größe der Winkel zwischen den Flächen (speziell äußerer Flächenwinkel) an. Denken wir uns den Zonenkreis, auf dem zwei Flächen liegen, in 360° eingeteilt, so lassen sich aus der Lage der Pole die von den Flächen gebildeten Winkel bezw. ihre Supplemente

direkt ablesen (Fig. 107). Den Winkel, den zwei Kanten (Zonenachsen) miteinander bilden, können wir an dem Winkel, den die zugehörigen Zonenkreise miteinander bilden, wiedererkennen. Jeder Zonenkreis steht ja auf seiner Zonenachse senkrecht. Die Winkel zwischen den Zonenkreisen stellen somit Kantenwinkel, die Abstände zwischen zwei Flächenpolen auf der Kugel Flächenwinkel dar.

Denken wir uns die Kugel durch die Zonenkreise [001] (enthält (100) und (010)), [010] (enthält (100) und (001)) und [100] (enthält (010) und (001)) in Oktanten zerlegt, die wir wie in Fig. 108 numerieren wollen, so folgt: daß

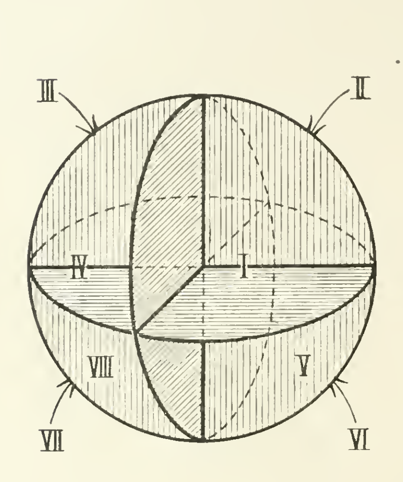


Fig. 108. Die Bezeichnung der Oktanten der Kugelprojektion.

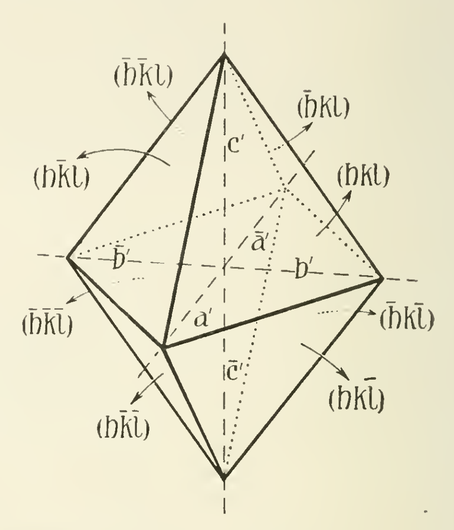


Fig. 109. Die Fläche (h k l) in den 8 Oktanten.

Flächen (hkl) ihre Pole im I. Oktanten,
Flächen $(\bar{h}kl)$ im II. Oktanten,
Flächen $(\bar{h}\bar{k}l)$ im III. Oktanten,
Flächen $(h\bar{k}l)$ im IV. Oktanten,
Flächen $(hk\bar{l})$ im V. Oktanten,
Flächen $(\bar{h}k\bar{l})$ im VI. Oktanten,
Flächen $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ im VII. Oktanten,
Flächen $(h\bar{k}\bar{l})$ im VIII. Oktanten haben. (Fig. 109.)

Alle Flächenpole der Zone [010] liegen auf dem Großkreis (001)/(100), alle Flächenpole der Zone [100] auf dem Großkreis (010)/(001), alle Flächenpole der Zone [001] auf dem Großkreis (010)/(100).

Besitzt der Kristall bestimmte Symmetrieelemente, die man sich durch den Mittelpunkt der Kugel gelegt denkt, so muß, sofern alle einer Richtung oder Fläche gleichwertigen Richtungen oder Flächen eingetragen sind, auch die Polfigur in bezug auf diese Symmetrieelemente symmetrisch gebaut sein. Ist beispielsweise die c-Achse Digyre, so wird auch die Drehung der Kugel um die Vertikalachse eine Deck-

operation der Polfigur darstellen. Ist die Ebene der a- und c-Achse eine Spiegelebene, so zerfällt die Polfigur in linke und rechte, einander spiegelbildliche Hälften usf.

Es gibt nun ein einfaches Projektionsverfahren, mittels dessen wir die Polfigur auf der Kugel in eine Ebene winkeltreu projizieren können, wobei Kreise auf der Kugeloberfläche wieder als Kreise beziehungsweise Kreisbögen[1]) erscheinen. Es ist das die sogenannte stereographische Projektion[2]).

Projektionsebene (P. E.) ist gewöhnlich die Äquatorialebene, also die Ebene der Zone [001][3]). Augpunkt oder Zentralpunkt der Projektion ist dann für die obere Hälfte der Polfigur der Südpol, für die untere Hälfte der Nordpol (Fig. 110a und b). Man denkt sich also das Auge

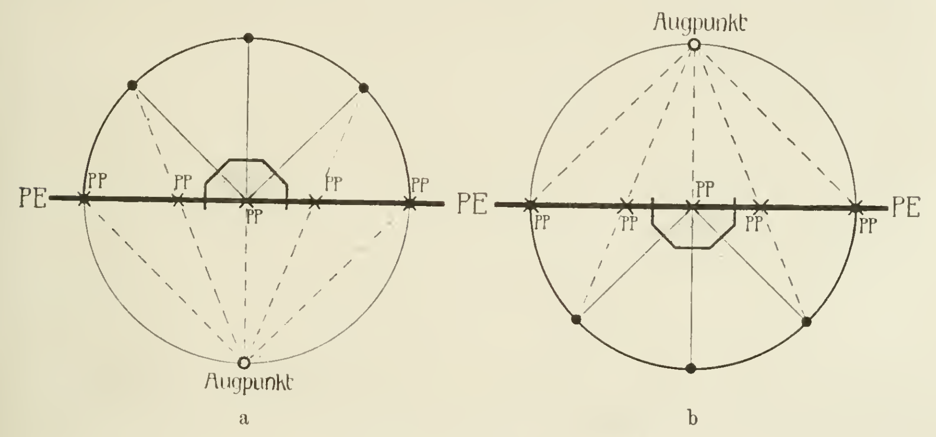


Fig. 110a und b. Die stereographische Projektion. Vertikalschnitt durch die Kugel.

in dem Punkte der Kugeloberfläche, in dem diese von der im Mittelpunkte der Kugel auf der Projektionsebene errichteten Senkrechten durchstoßen wird. Die Punkte, in denen die Sehstrahlen vom Augpunkte zu den Flächenpolen die Projektionsebene durchstoßen, sind die Projektionspunkte (P. P.) der betreffenden Flächen.

Um die Flächenpole in den Oktanten I—IV zu projizieren, denkt man sich somit die Verbindungslinien der Flächenpole mit dem Südpol (unterer Pol) gezogen. Diese Verbindungslinien durchstoßen die Äquatorialebene in je einem Punkt. Dieser Punkt ist der Projektionspunkt (P. P.) des Flächenpols. Die Projektionen aller Flächenpole dieser Oktanten der Kugeloberfläche liegen innerhalb des der Äquatorialfläche entsprechenden Zonenkreises [001]. Dieser Kreis wird Grundkreis genannt. Auf ihn fallen alle Pole von Flächen (h k 0), für welche Projektion und Pol identisch werden.

[1]) Einschließlich gerader Linien.

[2]) Ihr verwandt ist die gnomonische Projektion, die ihr an Brauchbarkeit und Übersicht nur wenig nachsteht.

[3]) Selbstverständlich können auch, wenn es angezeigt erscheint, andere Ebenen gewählt werden.

Alle durch Nord- und Südpol gehenden Meridianebenen werden in der Projektion zu Durchmessern des Grundkreises, alle übrigen Großkreise stellen, wie die geometrische Untersuchung zeigt, Kreisbögen dar, deren Kreismittelpunkte sich ermitteln lassen. Es wird später näher erläutert werden (analytisch-geometrische Untersuchungen), wie in stereographischen Projektionen Winkel gemessen werden können, vorläufig genügen diese allgemeinen Bemerkungen. Ist die obere Hälfte der Polfigur symmetrisch gebaut, so kommt die gleiche Symmetrie der Anordnung der Projektionspunkte zu.

Die Flächenpole der Oktanten V—VIII werden in genau der gleichen Weise projiziert, nur ist jetzt der Nordpol (oberer Kugelpol) Augpunkt.

Ist die Äquatorialebene (die Ebene des Grundkreises) Spiegelebene, so fällt mit jedem Projektionspunkt der oberen Hälfte ein Projektionspunkt der unteren Hälfte zusammen. Um sie voneinander zu unterscheiden, werden die den Oktanten I—IV zugeordneten Projektionspunkte (Augpunkt = Südpol) durch Kreuze, die den Oktanten V—VIII zugeordneten (Augpunkt = Nordpol) durch kleine Kreise markiert.

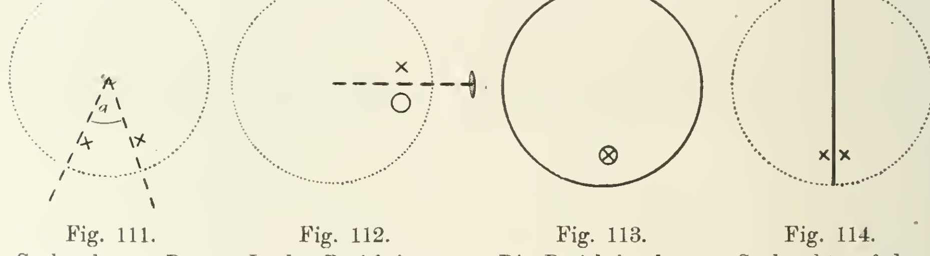


Fig. 111. Senkrecht zur Projektionsebene sticht eine Achse mit dem Drehwinkel α ein.

Fig. 112. In der Projektionsebene liegt eine Digyre.

Fig. 113. Die Projektionebene ist Spiegelebene.

Fig. 114. Senkrecht auf der Projektionsebene steht eine Spiegelebene.

Hinsichtlich der durch Symmetrieoperationen einander zugeordneten Projektionspunkte von Flächen gelten folgende einfache Beziehungen:

1. Ist die c-Achse Drehungsachse mit Winkel α als kleinstem Drehwinkel, so ist jedem Flächenprojektionspunkt im Winkelabstand α ein gleichwertiger P.P. zugeordnet (Fig. 111). Beide sind Kreuze (obere Hälfte) oder beide sind Kreise (untere Hälfte).
2. Liegt in der Grundkreisebene eine Digyre, so gehört zu jedem Kreuz in gleichem Abstand von der Digyre ein Kreis und umgekehrt (Fig. 112).
3. Ist die c-Achse Drehspiegelachse vom Drehwinkel α, so gehört zu jedem Kreuz im Winkelabstand α ein Kreis und umgekehrt. (Beim Symmetriezentrum also nach 180°).
4. Ist die Grundkreisebene Spiegelebene, so gehört zu jedem Kreuz ein Kreis (Fig. 113).
5. Ist eine Vertikalebene Spiegelebene, so gehört zu jedem Kreuz links der Spur dieser Spiegelebene im gleichen Abstand rechts davon ein Kreuz (Fig. 114).
6. Sind einander gleichwertige Achsen vorhanden, so muß die Projektionspunktverteilung um sie herum gleich sein.

Wir zeichnen nun die Lage der zu einer Kristallklasse gehörigen Symmetrieelemente in den Grundkreis einer stereographischen Projektion ein und unterwerfen den Projektionspunkt einer Fläche (h k l), das heißt einer Fläche allgemeiner (auf keinem Symmetrieelement senkrecht stehender) Lage, allen vorhandenen Deckoperationen. Dadurch erhalten wir den vollständigen Komplex der Projektionspunkte der zugehörigen Flächenform. Durch Nachprüfen der Zahl derart einander zugeordneter Punkte (Flächen) können wir leicht die Tabelle 9 auf Seite 65 bestätigen. Mit einiger Übung wird man auch imstande sein, aus der gegenseitigen Lage der Projektionspunkte und ihrer Kennzeichnung als Kreuze oder Kreise eine richtige Vorstellung von der Gestalt der Flächenform zu erhalten.

In den Figuren 115—146 sind die Symmetrieachsen in den Projektionspunkten ihrer Ausstichpunkte auf der Kugel durch die früher erläuterten Symbole kenntlich gemacht worden. Die Spuren der Spiegelebenen beziehungsweise ihre Projektion sind durch kräftige Linien hervorgehoben worden. Der Grundkreis ist ausgezogen, wenn die Äquatorialebene Spiegelebene ist. Die Richtung der kristallographischen a- und b-Achsen ist außerhalb des Grundkreises angegeben. Im Grundkreis liegende Achsen sind durchbrochene Linien. Hilfslinien und Koordinatenachsen sind punktiert (Fig. 115—146).

Das Schema dieser Ableitungen [wobei nun dem rhomboedrischen System (paramorphe Klassen mit Symmetriezentren) der Vorzug gegeben wurde] zeigt deutlich, wie durch die Lage einer Fläche zu den Symmetrieelementen die Lage aller gleichwertigen Flächen der zugehörigen einfachen Flächenform eindeutig bestimmt ist. Es müssen sich somit auch aus den Indizes der einen Fläche die Indizes aller gleichwertigen Flächen ableiten lassen, sofern die Kristallklasse bekannt ist. Dadurch, daß wir den Koordinatenachsen hinsichtlich der Symmetrieelemente möglichst einfache Lagen geben, gestalten sich die Beziehungen außerordentlich übersichtlich.

Die Symbole aller zu irgend einer Flächenform gehörigen Flächen unterscheiden sich voneinander nur durch das Vorzeichen der Indizes oder durch eine Vertauschung der Indexwerte.

(h k l) mit den Achsenabschnitten a′ b′ c′ sei Ausgangsfläche. Ist die Achsenebene a b Spiegelebene, so ist ihr eine Fläche zugeordnet mit den Achsenabschnitten $a' b' \bar{c}'$, also eine Fläche $(h\,k\,\bar{l})$. Ist die Achsenebene b c Spiegelebene, so führt die Spiegelung den Achsenabschnitt a′ in $\bar{a}'$ über, das Symbol der gleichwertigen Flächen wird zu $(\bar{h}\,k\,l)$. Ist die c-Achse Digyre, so wird die Fläche (h k l) in die Fläche $(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$ übergeführt, wenn b Digyre ist, in die Fläche $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$, usw. Das Symmetriezentrum ordnet jeder Fläche (h k l) eine Fläche $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ zu. (Siehe die Fig. 109 auf Seite 72.)

Ist die c-Achse Tetragyre, so vertauschen sich, wie Fig. 147 zeigt, bei einer Drehung um 90° die auf a- und b-Achse bezüglichen Achsenabschnitte unter gleichzeitigem Vorzeichenwechsel des einen. Es gehören dann zu (h k l) die Flächen $(k\,\bar{h}\,l)$, $(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$, $(\bar{k}\,h\,l)$.

Stereographische Projektion der 32 Kristallklassen

				Rhomboedrisch. System	Hexagonales System	Tetragonales System	Kubisches System
Triklines System	Hemiedr. Klasse	+					
	Holoedr. Klasse	Z	Tetartoedrisch Klassen				
Monoklines System	Hemiedr. Klasse		Paramorphe Klassen				
	Hemimorph. Klasse		Hemimorphe Klassen				

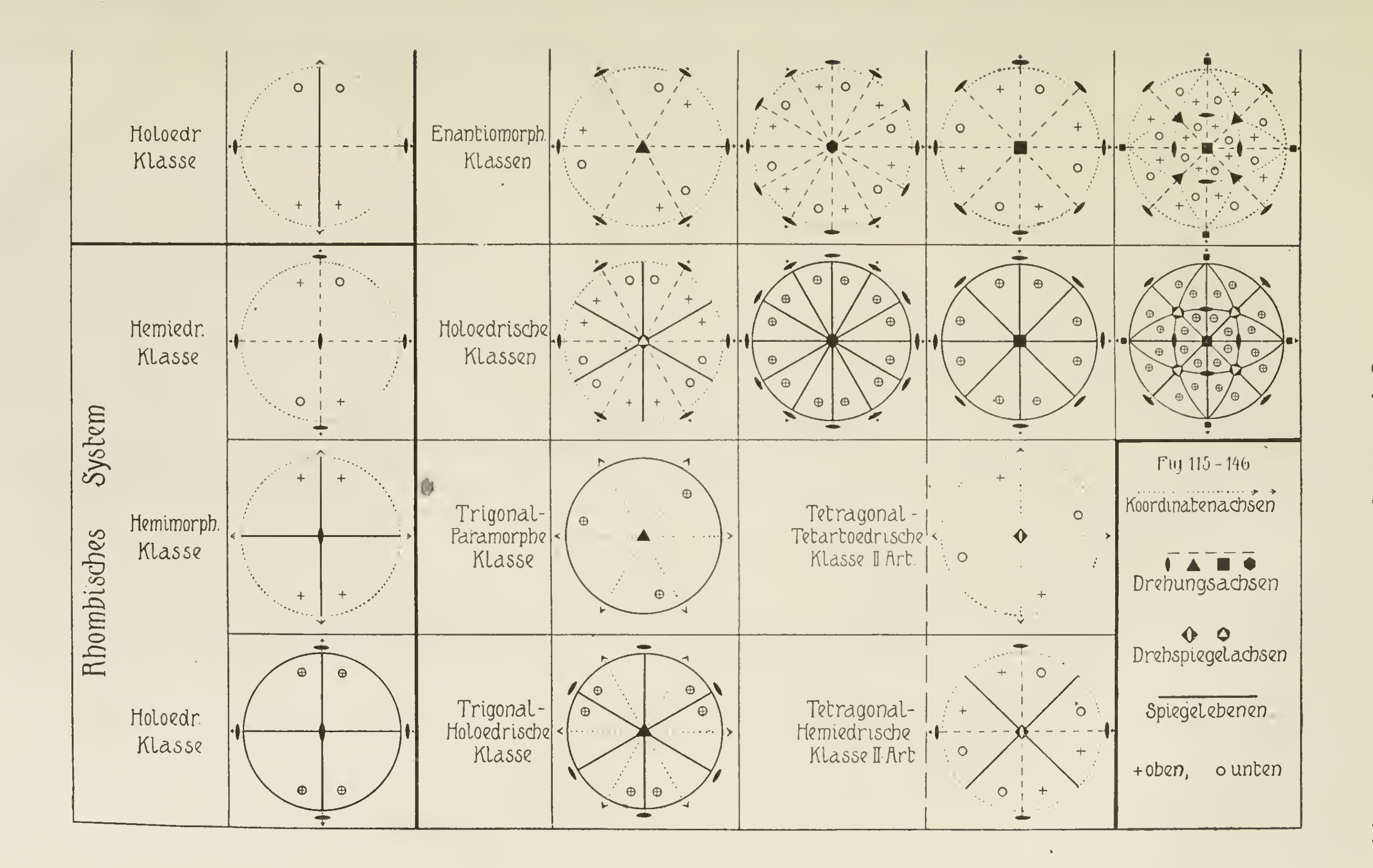

Rhombisches System
Holoedr
Klasse
Hemiedr.
Klasse
Hemimorph.
Klasse
Holoedr.
Klasse
Enantiomorph.
Klassen
Holoedrische
Klassen
Trigonal-
Paramorphe
Klasse
Trigonal-
Holoedrische
Klasse
Tetragonal-
Tetartoedrische
Klasse II Art.
Tetragonal-
Hemiedrische
Klasse II Art
Fig 115-146
Koordinatenachsen
Drehungsachsen
Drehspiegelachsen
Spiegelebenen
+oben, o unten

Tabelle 10. Symbole gleichwertiger Flächen in den 32 Kristallklassen

Triklines System	Hemiedrie	(h k l)	—	Rhomboedrisches System	Hexagonales System	Tetragonales System	Kubisches System
Triklines System	Holoedrie	(h k l) $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$	Tetartoedrie	$(h\,k\,\bar{i}\,l)$ $(k\,\bar{i}\,h\,l)$ $(\bar{i}\,h\,k\,l)$	$(h\,k\,\bar{i}\,l)$ $(i\,\bar{h}\,\bar{k}\,l)$ $(k\,\bar{i}\,h\,l)$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,i\,l)$ $(\bar{i}\,h\,k\,l)$ $(\bar{k}\,i\,\bar{h}\,l)$	$(h\,k\,l)$ $(k\,\bar{h}\,l)$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{k}\,h\,l)$	$(h\,k\,l)$ $(k\,l\,h)$ $(l\,h\,k)$ $(h\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(k\,\bar{l}\,\bar{h})$ $(l\,\bar{h}\,\bar{k})$ $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$ $(\bar{k}\,l\,\bar{h})$ $(\bar{l}\,h\,\bar{k})$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{k}\,\bar{l}\,h)$ $(\bar{l}\,\bar{h}\,k)$
Monoklines System	Hemiedrie	(h k l) $(h\,\bar{k}\,l)$	Paramorphie	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\,\bar{k}\,i\,\bar{l})$ $(\bar{k}\,i\,\bar{h}\,\bar{l})$ $(i\,\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\,\bar{k}\,i\,\bar{l})$ $(\bar{i}\,h\,k\,\bar{l})$ $(\bar{k}\,i\,\bar{h}\,\bar{l})$ $(h\,k\,\bar{i}\,\bar{l})$ $(i\,\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(k\,\bar{i}\,h\,\bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(\bar{k}\,h\,\bar{l})$ $(h\,k\,\bar{l})$ $(k\,\bar{h}\,\bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,\bar{l})$ $(\bar{l}\,\bar{h}\,\bar{k})$ $(\bar{h}\,k\,l)$ $(\bar{k}\,l\,h)$ $(\bar{l}\,h\,k)$ $(h\,\bar{k}\,l)$ $(k\,\bar{l}\,h)$ $(l\,\bar{h}\,k)$ $(h\,k\,\bar{l})$ $(k\,l\,\bar{h})$ $(l\,h\,\bar{k})$
Monoklines System	Hemimorphie	(h k l) $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$	Hemimorphie	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\,i\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,i\,l)$ $(i\,\bar{k}\,\bar{h}\,l)$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\,i\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{i}\,k\,h\,l)$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,i\,l)$ $(h\,\bar{i}\,k\,l)$ $(i\,\bar{k}\,\bar{h}\,l)$ $(k\,h\,\bar{i}\,l)$	wie Tetartoedrie ferner $(k\,h\,l)$ $(\bar{h}\,k\,l)$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,l)$ $(h\,\bar{k}\,l)$	wie Tetartoedrie ferner $(k\,h\,l)$ $(l\,k\,h)$ $(h\,l\,k)$ $(\bar{k}\,h\,\bar{l})$ $(\bar{l}\,k\,\bar{h})$ $(\bar{h}\,l\,\bar{k})$ $(k\,\bar{h}\,\bar{l})$ $(l\,\bar{k}\,\bar{h})$ $(h\,\bar{l}\,\bar{k})$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,l)$ $(\bar{l}\,\bar{k}\,h)$ $(\bar{h}\,\bar{l}\,k)$

Monoklines System	Holoedrie	$(h\,k\,l)$ $(h\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$	Enantiomorphie	wie Tetartoedrie ferner $(h\,\bar{i}\,k\,\bar{l})$ $(k\,h\,\bar{i}\,\bar{l})$ $(\bar{i}\,k\,h\,\bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\,i\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(\bar{i}\,k\,h\,\bar{l})$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,i\,\bar{l})$ $(h\,\bar{i}\,k\,\bar{l})$ $(i\,\bar{k}\,\bar{h}\,\bar{l})$ $(k\,h\,\bar{i}\,\bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,l)$ $(h\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(k\,h\,\bar{l})$	wie Tetartoedrie ferner $(k\,\bar{h}\,l)$ $(l\,\bar{k}\,h)$ $(h\,\bar{l}\,k)$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,\bar{l})$ $(\bar{l}\,\bar{k}\,h)$ $(\bar{h}\,\bar{l}\,\bar{k})$ $(k\,h\,\bar{l})$ $(l\,k\,\bar{h})$ $(h\,l\,\bar{k})$ $(\bar{k}\,h\,l)$ $(\bar{l}\,k\,h)$ $(\bar{h}\,l\,k)$
Rhombisches System	Hemiedrie	$(h\,k\,l)$ $(h\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$	Holoedrie	wie Tetartoedrie + neue Werte der Paramorphie, der Hemimorphie, der Enantiomorphie	wie Tetartoedrie + neue Werte der Paramorphie, der Hemimorphie, der Enantiomorphie	wie Tetartoedrie + neue Werte der Paramorphie, der Hemimorphie, der Enantiomorphie	wie Tetartoedrie + neue Werte der Paramorphie, der Hemimorphie, der Enantiomorphie
	Hemimorphie	$(h\,k\,l)$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{h}\,k\,l)$ $(h\,\bar{k}\,l)$	Trigonale Paramorphie	Rhomboedrische Tetartoedrie + $(h\,k\,\bar{i}\,\bar{l})$ $(k\,\bar{i}\,h\,\bar{l})$ $(\bar{i}\,h\,k\,\bar{l})$	Tetragonale Tetartoedrie II. Art	$(h\,k\,l)$ $(k\,\bar{h}\,\bar{l})$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{k}\,h\,\bar{l})$	—
	Holoedrie	$(h\,k\,l)$ $(h\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(\bar{h}\,k\,l)$ $(h\,\bar{k}\,l)$ $(h\,k\,\bar{l})$	Trigonale Holoedrie	Trigonale Paramorphie + $(\bar{h}\,i\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,i\,l)$ $(i\,\bar{k}\,\bar{h}\,l)$ $(\bar{h}\,i\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,i\,\bar{l})$ $(i\,\bar{k}\,\bar{h}\,\bar{l})$	Tetragonale Hemiedrie II. Art	wie Tetartoedrie II. Art ferner $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$ $(\bar{k}\,\bar{h}\,l)$ $(h\,\bar{k}\,\bar{l})$ $(k\,h\,l)$	—

Ist die c-Achse Hexagyre, so gehören, wie aus der Fig. 148 leicht abzuleiten sein wird, zur Fläche $(h\,k\,\bar{i}\,l)$ die Flächen $(i\,\bar{h}\,\bar{k}\,l)$, $(k\,\bar{i}\,h\,l)$, $(\bar{h}\,\bar{k}\,i\,l)$, $(\bar{i}\,h\,k\,l)$, $(\bar{k}\,i\,\bar{h}\,l)$.

Ist die gleiche Achse nur Trigyre, so gehören je nur die zweiten Flächen dieser Sechserreihe zusammen. Ist $(1\,\bar{1}\,0)$ Spiegelebene, so gehört zu einer Fläche $(h\,k\,l)$ eine Fläche $(k\,h\,l)$ (Fig. 149).

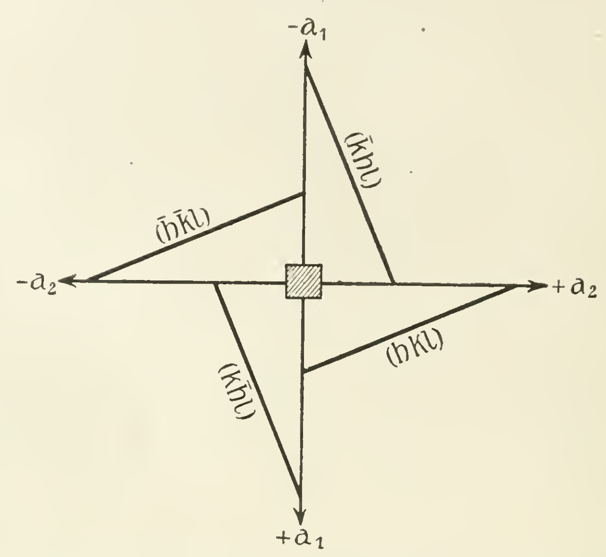


Fig. 147. Indizes zusammengehöriger Flächen, wenn die c-Achse Tetragyre ist.

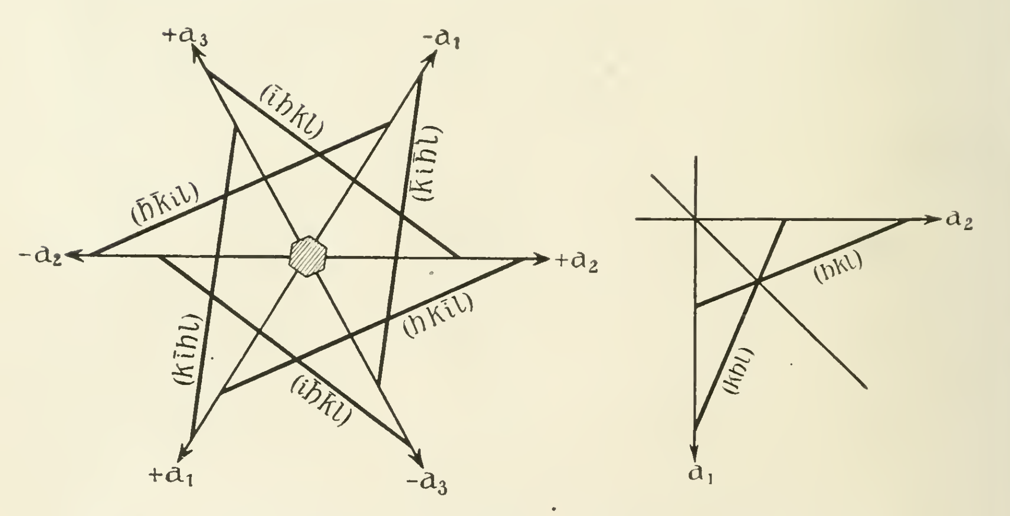


Fig. 148. Indizes zusammengehöriger Flächen, wenn die c-Achse Hexagyre ist.

Fig. 149. Indizes zusammengehöriger Flächen, wenn $(1\,\bar{1}\,0)$ Spiegelebene ist.

Eine Trigyre als Diagonale des von drei Achsen gebildeten Parallelepipedes kommt einer Vertauschbarkeit und Gleichwertigkeit dieser drei Achsen gleich. Es sind dann jeder Fläche $(h\,k\,l)$ Flächen $(k\,l\,h)$ $(l\,h\,k)$ zugeordnet usw.

Die Beispiele werden genügen; es wird keine Schwierigkeiten bereiten, auch für die nicht erwähnten Fälle die Indizes der gleichwertigen Flächen aus denen der Ausgangsfläche abzuleiten. In Tabelle 10 findet man für die einzelnen Klassen die Symbole der gleichwertigen Flächen zusammengestellt. Setzt man statt (h k l) [u v w], so hat man auch die Symbole der einander gleichwertigen Richtungen.

Bei Kenntnis der Symmetrieklasse, der ein Kristall angehört, genügt somit die Kenntnis eines Symbols, um daraus die Symbole aller Flächen der zugehörigen Form abzuleiten. Man wählt dazu, wenn möglich, eine im I. Oktanten befindliche Fläche und faßt das Flächensymbol in ⟨ ⟩-Klammern. (h k l) bedeutet somit die einzelne Fläche mit den Indizes h, k, l; ⟨h k l⟩ stellt hingegen das Symbol der Gesamtheit gleichwertiger Flächen (somit der ganzen einfachen Form) dar, die zu (h k l) gehört.

Steht nun eine Fläche auf Symmetrieelementen senkrecht, so wird sie durch deren Deckoperationen in sich selbst übergeführt; sie tritt in einer geringeren Zahl neuer Lagen auf. Nennt man eine einzelne Flächenform mit n-Flächen einen n-Flächner, so besitzt der einer speziellen Lage angehörige n-Flächner ein kleineres n als die einfache Form einer Fläche allgemeiner Lage. In der stereographischen Projektion fallen solche Flächen auf die Projektionen der Spuren von Spiegelebenen, auf denen sie senkrecht stehen, beziehungsweise auf die Projektionen der Durchstoßpunkte von Symmetrieachsen, die normal zu ihnen stehen. Die in bezug auf diese Symmetrieelemente einander zugeordneten Projektionspunkte vereinigen sich zu einem Punkt. Es besitzen dann die h, k, l der Formenzusammenstellung von Tabelle 10 derart spezielle Werte, daß die Zahl der verschiedenen zusammengehörigen Symbole sich reduziert.

Für die Form ⟨1 0 0⟩ sind beispielsweise offenbar all diejenigen Symbole nicht voneinander unterscheidbar, die bei gleicher Stellung von h durch Vertauschung oder Zeichenwechsel von k und l charakterisiert sind (da $0 = 0$, $+0 = -0$ ist).

Den durch die Abhängigkeitsbeziehungen der Flächen voneinander unterscheidbaren verschiedenen Flächenformen hat man besondere Namen gegeben. Wir können einerseits Flächenformen erkennen, bei denen die zwischen den Flächen auftretenden Winkel eindeutig bestimmt sind, anderseits solche, deren Winkelbeziehungen nur allgemein angegeben werden können. Die ersten wollen wir unveränderlich, die zweiten veränderlich nennen.

Eine Flächenform kann einen Raum allseitig umschließen, sie ist geschlossen; sie kann ihn aber auch nur teilweise begrenzen, dann heißt sie offen.

Es sollen nun die einzelnen Flächenformen unter Angabe ihres Auftretens in den einzelnen Kristallklassen besprochen werden. Wir

zeichnen, wie immer bisher, die sogenannten idealen Formen, bei denen gleichwertige Flächen gleiche Zentraldistanz besitzen. Die wirklichen Wachstumsformen der Kristalle (siehe Kapitel Kristallchemie) sind nun außer von den in gleichwertigen Richtungen gleichgroßen Wachstumsgeschwindigkeiten auch von der äußeren Materialzufuhr abhängig. Diese können das Wachstum in der einen Richtung begünstigen, in einer anderen beeinträchtigen. Die Form erscheint dann verzerrt, die einzelnen Flächen werden ungleich groß. Die Winkelbeziehungen bleiben aber erhalten, so daß auch die stereographische Projektion mit der Idealform identisch bleibt. Um etwa in den stereographischen Projektionen gleichzeitig Flächenformen verschiedener Stellungen angeben zu können, bezeichnen wir hier zu einer Form gehörige P.P. mit gleichen Ziffern, zugleich werden die Signaturen der P. P. verschiedener Formen verschieden kräftig gezeichnet.

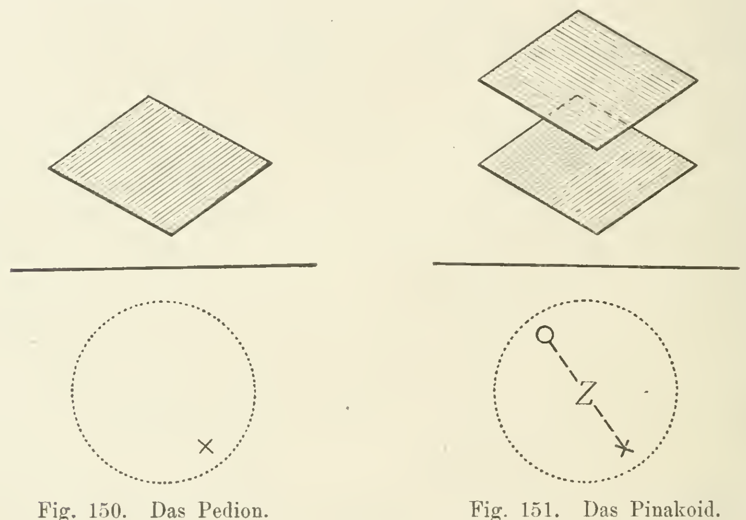


Fig. 150. Das Pedion. Fig. 151. Das Pinakoid.

I. Einflächner

Tritt eine Fläche für sich allein auf, so heißt die Fläche, beziehungsweise Form, ein Pedion (Fig. 150).

Nur Kristalle mit einzigartigen, einseitigen Richtungen können Pedien aufweisen. Es sind das alle Formen der triklin-hemiedrischen Klasse, die Formen ⟨010⟩ und ⟨0$\bar{1}$0⟩ der monoklin-hemimorphen Klasse, irgend eine Form ⟨h0l⟩ einschließlich ⟨100⟩ und ⟨$\bar{1}$00⟩ der monoklin-hemiedrischen Klassen, sowie die Formen ⟨001⟩, ⟨00$\bar{1}$⟩ beziehungsweise ⟨0001⟩, ⟨000$\bar{1}$⟩ der hemimorphen sowie der tetartoedrischen Klassen I. Art im trigonalen, hexagonalen und tetragonalen Kristallsystem. Es sind das alle die Klassen, welche, wie wir später sehen werden, in Richtungen senkrecht zu den Pedien polar pyroelektrisch werden können.

Die Flächen (001) werden als **Basisflächen**, die gleichlautenden Formen als **Basispedien** bezeichnet.

II. Zweiflächner

1. **Das Pinakoid.** Gehört zu einer Fläche die parallele Gegenfläche, so heißt die Form **Pinakoid**. Allgemein besteht dann ⟨h k l⟩ aus (h k l) und $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$. Die Form ist unveränderlich, aber offen (Fig. 151). Pinakoide kommen denjenigen Kristallklassen zu, die einzigartige, zweiseitige Richtungen besitzen. Das Symmetriezentrum, eine der Fläche parallele Digyre oder eine zur Fläche parallele Spiegelebene ordnen die beiden Ebenen einander zu. Wir wollen die den Koordinatenachsenebenen parallelen Pinakoide **Hauptpinakoide** nennen, speziell vorderes

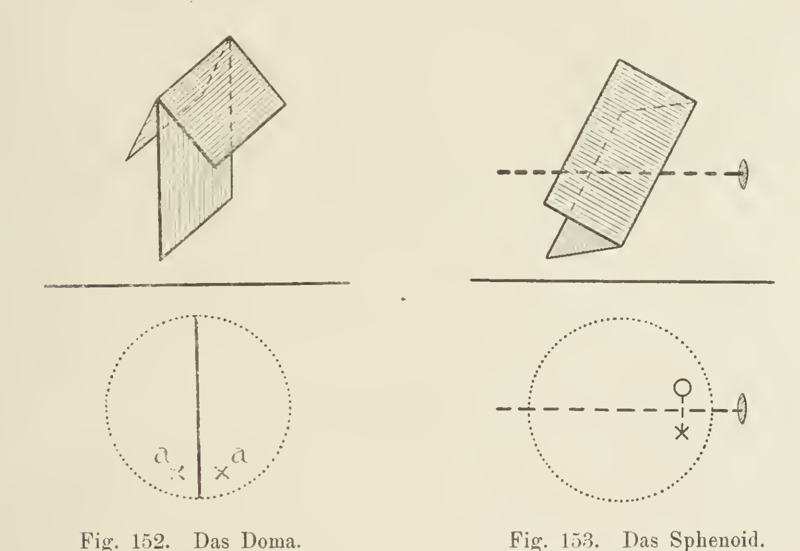


Fig. 152. Das Doma. Fig. 153. Das Sphenoid.

⟨100⟩, seitliches ⟨010⟩ und Basis-Pinakoid ⟨001⟩ bezw. ⟨0001⟩. Pinakoide finden wir dann in folgenden Klassen:

a) Alle Formen sind Pinakoide = Triklin-holoedrische Klasse;

b) Alle Formen ⟨h0l⟩ sind Pinakoide = Monoklin-hemimorphe Klasse und monoklin-holoedrische Klasse;

c) ⟨010⟩ ist allein oder mit b) Pinakoid = Monoklin-hemiedrische Klasse und monoklin-holoedrische Klasse;

d) Nur ⟨010⟩ und ⟨100⟩ sind Pinakoide = Rhombisch-hemimorphe Klasse;

e) Alle drei Hauptpinakoide treten auf = Rhombisch-hemiedrische und Rhombisch-holoedrische Klasse;

f) Ein Basispinakoid ist allein vorhanden = alle tetartoedrischen und hemiedrischen Klassen II. Art, alle paramorphen, enantiomorphen und holoedrischen Klassen der trigonalen, hexagonalen und tetragonalen Kristallsysteme.

2. Das Doma. Zwei in bezug auf eine nichtparallele (und nichtnormale) Ebene spiegelbildlich zueinander stehende und die ganze Form bestimmende Flächen bilden ein Doma (Dach) (Fig. 152). Der Winkel, den die beiden Flächen miteinander einschließen, ist veränderlich und gleich dem doppelten Neigungswinkel der einen Fläche zur Spiegelebene.

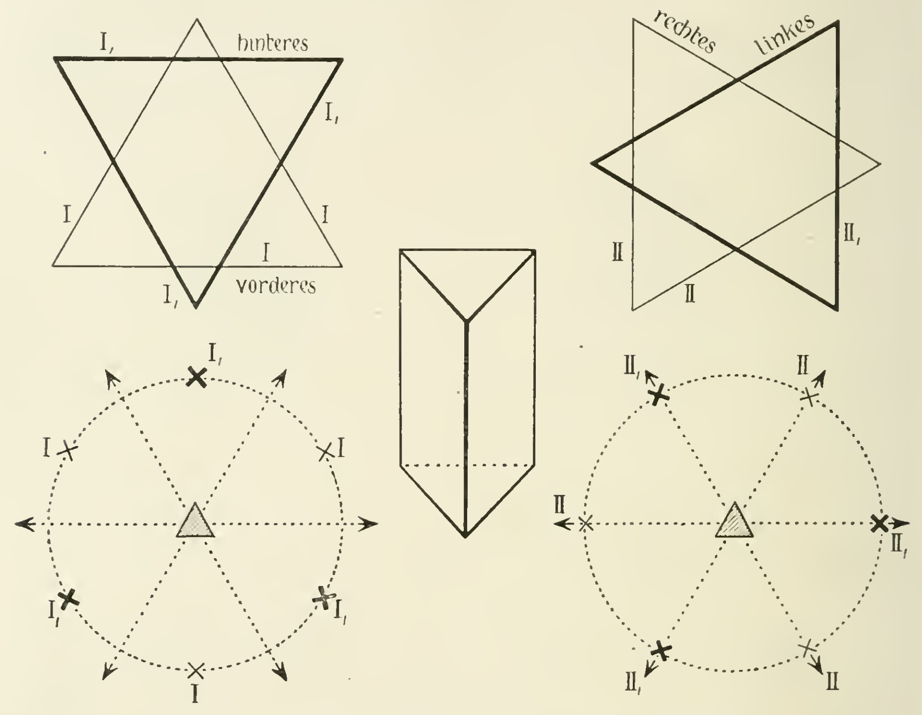


Fig. 154. Die trigonalen Prismen I. und II. Stellung.
I = erster, II = zweiter Stellung.

Die Form ist offen. Sie tritt in der monoklin-hemimorphen Klasse auf, wo (010) Spiegelebene ist, zu (hkl) also (h$\bar{k}$l) gehört, sowie in der rhombisch-hemimorphen Klasse in den Zonen der a- und b-Achse (⟨0hl⟩ und ⟨h0l⟩). Da man nach Übereinkunft die kürzere der beiden Horizontalachsen zur a-Achse wählt, nennt man die ersteren Domen Brachy-, die letzteren Makrodomen.

3. Das Sphenoid. Gehen die Flächen eines Zweiflächners durch Drehung um die zu einer Fläche beliebig geneigte Digyre auseinander hervor, so heißt die Form Sphenoid (Keil) (Fig. 153).

Sphenoide (veränderliche, offene Formen) treten nur in der Klasse auf, die eine einzige polare Digyre besitzt. Das ist die monoklin-hemimorphe Klasse. [0 1 0] ist Digyre, ⟨h k l⟩ besteht daher aus (h k l) und ($\bar{h}$ k $\bar{l}$).

III. Dreiflächner

Dreiflächner können nur in Klassen mit einer Trigyre und fehlendem Symmetriezentrum auftreten. Die Trigyre ordnet die drei Flächen einander zu. Die Formen sind offen.

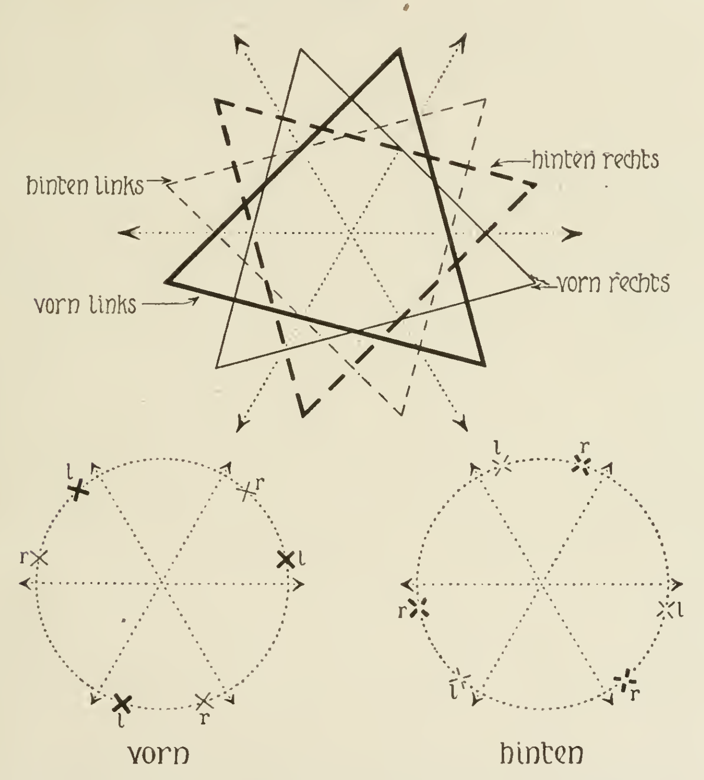


Fig. 155. Die vier korrelaten trigonalen Prismen III. Stellung.

1. Gehen die Flächen der Trigyre parallel, schneiden sie sich also selbst in parallelen Schnittkanten, so heißt die Form **trigonales Prisma**. Da die Trigyre immer c-Achse ist, stehen die Prismen vertikal. Die horizontale Schnittebene bildet ein gleichseitiges Dreieck.

In bezug auf die Stellung zu den horizontalen Koordinatenachsen unterscheidet man folgende Fälle:

Die in der Projektion durch die Punkte I bezw. I_1 dargestellten Flächen gehen je einer Horizontalachse parallel. Trigonale Prismen I. Stellung (auch I. Art genannt). Die Formen I und I_1 nennt man **korrelat**; sie besitzen, abgesehen von Vorzeichenwechsel und Vertauschung, die gleichen Indizes. Die Vertauschung darf sich natürlich

nur auf an sich gleichwertige Achsen beziehen. Drehung von 180° um die gemeinsame Achse würde die eine Form in die andere überführen.

$I = \langle 10\bar{1}0 \rangle$ heißt vorderes oder positives trigonales Prisma I. Stellung;

$I_1 = \langle 01\bar{1}0 \rangle$ hinteres oder negatives trigonales Prisma I. Stellung.

Trigonale Prismen, deren Flächen auf je einer horizontalen Koordinatenachse senkrecht stehen, heißen Prismen II. Stellung. Zwei korrelate Formen sind zu unterscheiden.

$b = \langle 11\bar{2}0 \rangle$ = rechtes oder positives Prisma II. Stellung;

$b_1 = \langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ = linkes oder negatives Prisma II. Stellung.

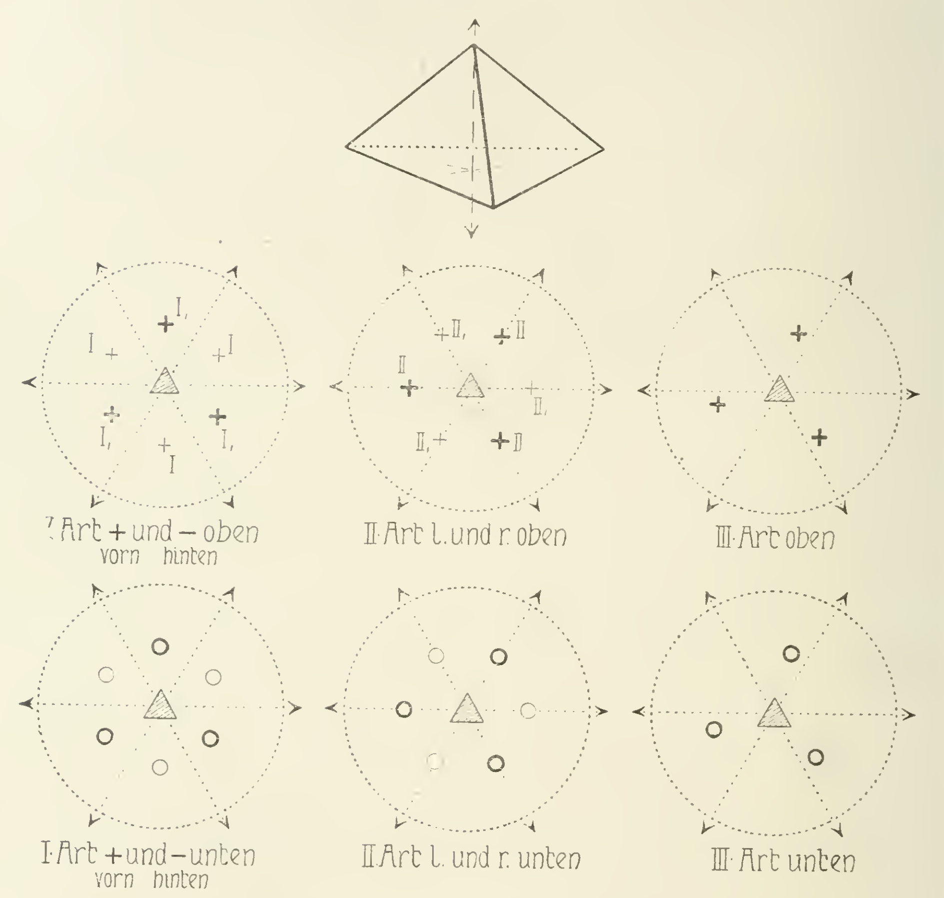


Fig. 156. Trigonale Pyramiden
(statt I., II., III. Art wird auch I., II., III. Stellung geschrieben).

Ist die Lage der Prismenflächen den horizontalen kristallographischen Achsen gegenüber eine beliebige, so heißt das trigonale Prisma III. Stellung, vier korrelate Formen treten auf. Es sind $\langle h k \bar{i} 0 \rangle$ $\langle i \bar{k} \bar{h} 0 \rangle$ $\langle \bar{h} \bar{k} i 0 \rangle$ $\langle \bar{i} k h 0 \rangle$. Die Formen werden durch die Beiworte vorn, hinten (bezw. +, —) rechts und links voneinander unterschieden. (Siehe Fig. 155.)

In der trigonalen Tetartoedrie I. Art und der trigonal-paramorphen Klasse sind alle Formen aus der Zone der c-Achse trigonale Prismen. (I., II., III. Stellung.)

In der trigonal-hemimorphen und trigonal-holoedrischen Klasse finden sich trigonale Prismen I. Stellung, in der trigonal-enantiomorphen Klasse solche von II. Stellung.

2. Ein trigyrischer Dreiflächner mit schief zur Trigyre stehenden Flächen bildet eine offene, veränderliche Form, die **trigonale Pyramide** genannt wird. Die Flächenwinkel an den drei Kanten sind einander gleich, der Querschnitt ist ein gleichseitiges Dreieck. In bezug auf die Lage dieses Dreiecks zu den horizontalen Achsen unterscheidet man I., II., III. Stellung, ferner positiv und negativ, beziehungsweise vorn und hinten, oder links und rechts usw. genau gleich wie bei den trigonalen Prismen. Nur besitzt hier jede Form oben (mit + l) eine korrelate Form unten (mit — l). (Fig. 156.)

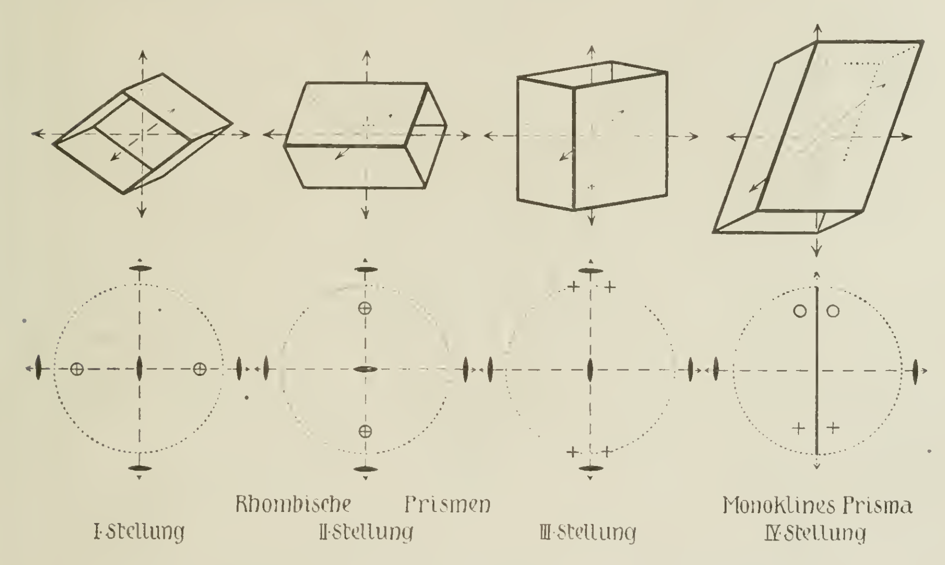


Fig. 157. Rhombische und monokline Prismen (nicht Korrelatformen!).

Zur I. und II. Stellung gehören somit je 4, zur III. Stellung 8 Korrelatformen.

Alle schief zur c-Achse stehenden Flächen der trigonal-tetartoedrischen Klasse bilden trigonale Pyramiden (I., II., III. Stellung). Trigonale Pyramiden I. Stellung treten ferner noch in der trigonal-hemimorphen Klasse auf.

IV. Vierflächner

Die Vierflächner können sein:

1. Prismen.
2. Pyramiden.
3. Bisphenoide.

1. Prismen. Die hierher gehörigen Prismen sind Formen, deren vier gleichwertige Flächen alle einer Zone angehören, sich somit in parallelen Kanten schneiden. Je zwei Flächen sind einander parallel. Man unterscheidet monokline, rhombische und tetragonale Prismen.

In monoklinen und rhombischen Prismen können die Winkel veränderlich sein; der Querschnitt ist ein Rhombus. Je zwei benachbarte Flächenwinkel sind supplementär. Der Querschnitt der tetragonalen Prismen ist ein Quadrat, alle vier Flächenwinkel sind unveränderlich $= 90^{\circ}$.

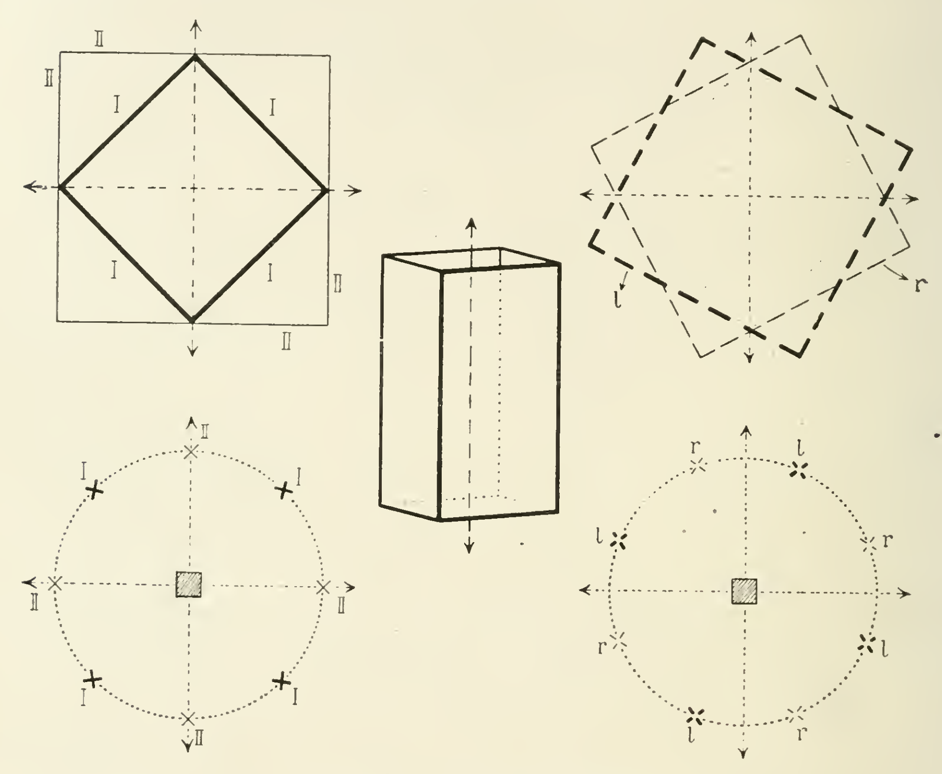


Fig. 157 a. Tetragonale Prismen.

Alle Formen außer ⟨010⟩ und den Flächen der Achsenzone (Pinakoid) treten in der monoklin-holoedrischen Klasse als monokline Prismen auf. Es gehört zu $(h\,k\,l)$ $(h\,\bar{k}\,l)$ $(\bar{h}\,k\,\bar{l})$ $(\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})$.

Monokline Prismen, die der a-Achse parallel gehen, nennt man I. Stellung. Prismen, die der c-Achse parallel gehen, III. Stellung. Von IV. Stellung wären Prismen, deren Einzelflächen alle drei Achsen schneiden [1].

---

[1]) Prismen II. Stellung würden der b-Achse parallel gehen, also senkrecht auf der Symmetrieebene stehen. Daher ist den Symmetrieforderungen genügt, wenn nur Fläche und parallele Gegenfläche (Symmetriezentrum) vorhanden sind. Es entstehen keine Prismen, sondern Pinakoide.

Rhombische Prismen (siehe Fig. 157) treten in allen rhombischen Klassen auf. Sie sind I., II., III. Stellung (parallel a-, b-, c-Achse) in der hemiedrischen und holoedrischen Klasse, nur von III. Stellung in der hemimorphen Klasse.

Alle tetragonalen Prismen (Fig. 157a) sind parallel der c-Achse in den Klassen des tetragonalen Kristallsystemes. Hinsichtlich der Lage zu den horizontalen Achsen unterscheidet man drei Stellungen voneinander.

I. Stellung $\langle 110 \rangle = (110)\ (1\bar{1}0)\ (\bar{1}\bar{1}0)\ (\bar{1}10) =$ I Fig. 157a.

II. Stellung $\langle 100 \rangle = (100)\ (0\bar{1}0)\ (\bar{1}00)\ (010) \doteq$ II Fig. 157a.

III. Stellung $\langle hk0 \rangle = (hk0)\ (k\bar{h}0)\ (\bar{h}\bar{k}0)\ (\bar{k}h0)$,

damit korrelat: $\langle kh0 \rangle = (kh0)\ (h\bar{k}0)\ (\bar{k}\bar{h}0)\ (\bar{h}k0)$.

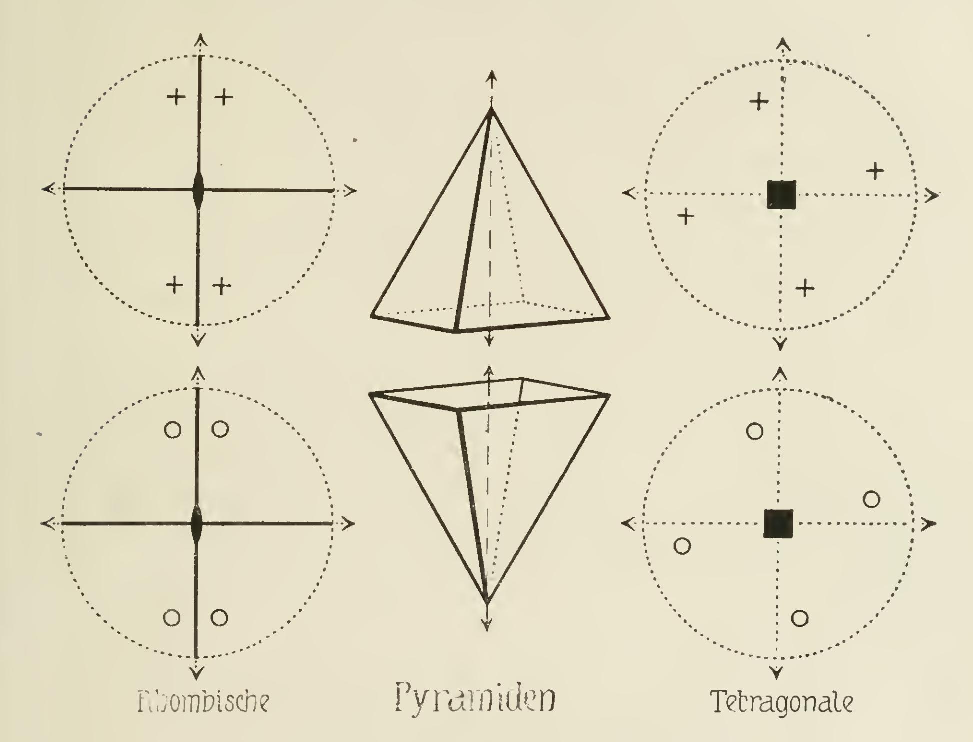


Fig. 158. Rhombische und tetragonale Pyramiden.

Die beiden letzteren werden als rechts und links voneinander unterschieden. Tetragonale Prismen I. und II. Stellung treten in allen Klassen des tetragonalen Systemes auf. Tetragonale Prismen III. Stellung finden sich in den tetartoedrischen und in der paramorphen Klasse.

2. Pyramiden. Die Vierflächner-Pyramiden sind entweder rhombisch oder tetragonal. Als offene, veränderliche und einseitige Formen sind sie an eine polare Achse gebunden (Fig. 158).

Die Pyramidenflächen sind gegen eine Mittellinie gleich geneigt. Die Flächenwinkel an den Kanten der Pyramide sind im rhombischen System von zweierlei Art, im tetragonalen System sind alle einander gleich.

Rhombische Pyramiden treten als Formen $\langle h\,k\,l \rangle$ in der rhombisch-hemimorphen Klasse auf, man unterscheidet obere $\langle h\,k\,l \rangle$- und untere $\langle h\,k\,\bar{l} \rangle$-Pyramiden.

Die tetragonalen Pyramiden werden wie die tetragonalen Prismen nach den Stellungen eingeteilt, die noch in obere und untere korrelate zerfallen.

I. und II. Stellung treten in den Klassen der Tetartoedrie I. Art und der hemimorphen Hemiedrie auf. III. Stellung findet sich nur in der tetartoedrischen Klasse I. Art.

3. Bisphenoide. Bisphenoide (Doppelkeile) sind geschlossene Vierflächner. Sie sind, wie der Name sagt, aus zwei Sphenoiden gebildet, die um eine Richtung, welche senkrecht auf der Achse der Sphenoide steht, um 180° gedreht erscheinen (Fig. 159).

Keine zwei der vier Flächen sind einander parallel, Bisphenoide können somit nur in Klassen ohne Symmetriezentrum auftreten. Die Winkel der rhombischen und tetragonalen Bisphenoide sind veränderlich.

Bei den rhombischen Bisphenoiden sind je zwei gegenüberliegende Kanten gleich, sie stehen aber alle schief aufeinander. Rhombische Bisphenoide treten in zwei korrelaten Formen in der rhombisch-hemiedrischen Klasse auf, und zwar als rechtes (oder +) Bisphenoid $\langle h\,k\,l \rangle = (h\,k\,l)\ (\bar{h}\,\bar{k}\,l)\ (h\,\bar{k}\,\bar{l})\ (\bar{h}\,k\,\bar{l})$ oder als linkes (oder —) Bisphenoid $\langle h\,k\,\bar{l} \rangle = (h\,k\,\bar{l})\ (\bar{h}\,\bar{k}\,\bar{l})\ (h\,\bar{k}\,l)\ (\bar{h}\,k\,l)$.

Die beiden Formen sind enantiomorph zueinander, das heißt, sie lassen sich auf keine Weise miteinander direkt zur Deckung bringen, sie sind aber spiegelbildlich zueinander (wie linke und rechte Hand). Tetragonale Bisphenoide sind Beispiele für die allgemeinste Flächenzusammengehörigkeit infolge der Deckoperationen einer Tetragyroide, finden sich also in Klassen II. Art. Die auf der Tetragyroide senkrecht stehenden Kanten bilden auch miteinander rechte Winkel und sind gleich groß. Die übrigen vier Kanten sind unter sich gleich lang. Man unterscheidet tetragonale Bisphenoide I., II. und III. Stellung analog, wie man tetragonale Prismen und Pyramiden unterscheidet.

$\langle h\,h\,l \rangle = (h\,h\,l)\ (\bar{h}\,\bar{h}\,l)\ (h\,\bar{h}\,\bar{l})\ (\bar{h}\,h\,\bar{l})$ ist + I. Stellung,

$\langle h\,h\,\bar{l} \rangle$ dementsprechend — I. Stellung.

$\langle h\,0\,l \rangle = (h\,0\,l)\ (\bar{h}\,0\,l)\ (0\,\bar{h}\,\bar{l})\ (0\,h\,\bar{l})$ ist + II. Stellung,

$\langle h\,0\,\bar{l} \rangle$ dementsprechend — II. Stellung.

Die vier korrelaten Formen III. Stellung werden wieder als + rechts, + links, — rechts, — links voneinander unterschieden. Bisphenoide aller drei Stellungen findet man in der tetartoedrischen Klasse II. Art, Bisphenoide der I. Stellung in der Hemiedrie II. Art.

Das kubische Bisphenoid oder Tetraeder ist eine in ihren Winkelwerten eindeutig bestimmte Form mit sechs gleichen, paarweise senkrecht aufeinander stehenden Kanten und dem Winkel von 109° 28′ 16″ zweier aneinanderstoßender Flächen. Es heißt + als Flächenform $\langle 1\,1\,1 \rangle = \langle 1\,1\,1 \rangle\ \langle \bar{1}\,\bar{1}\,1 \rangle\ \langle \bar{1}\,1\,\bar{1} \rangle\ \langle 1\,\bar{1}\,\bar{1} \rangle$; negativ als $\langle 1\,1\,\bar{1} \rangle = (1\,1\,\bar{1})\ (\bar{1}\,\bar{1}\,\bar{1})\ (1\,\bar{1}\,1)\ (\bar{1}\,1\,1)$. Die Tetraeder treten in der hemimorph-hemiedrischen und in der tetartoedrischen Klasse des kubischen Systems auf.

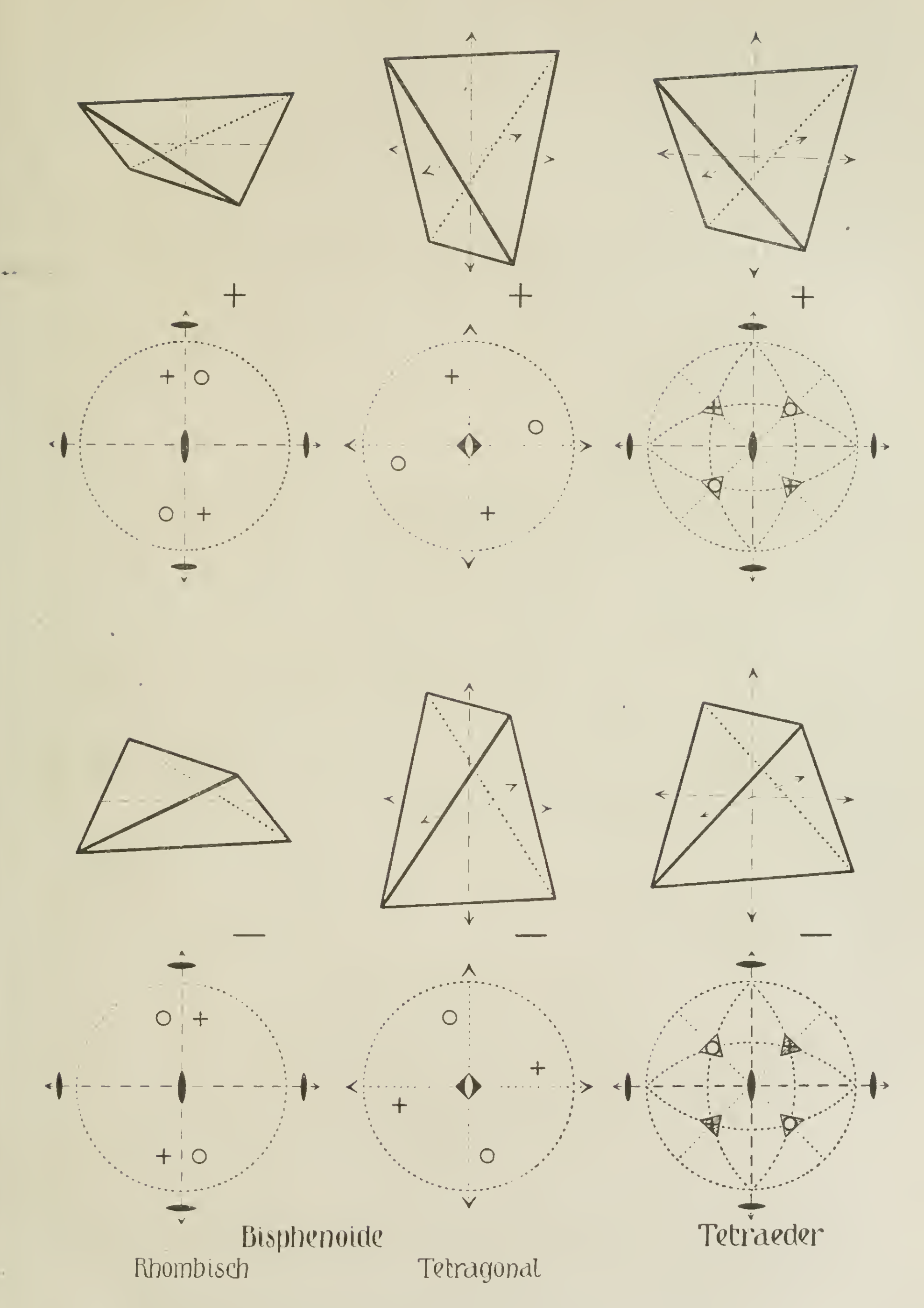


Fig. 159. Rhombische und tetragonale Bisphenoide. Tetraeder.

V. Sechsflächner

Sechsflächner können sein:

1. Prismen.
2. Pyramiden.
3. Bipyramiden.
4. Trapezoeder.
5. Trisphenoide bezw. Rhomboeder (inklusive Würfel).

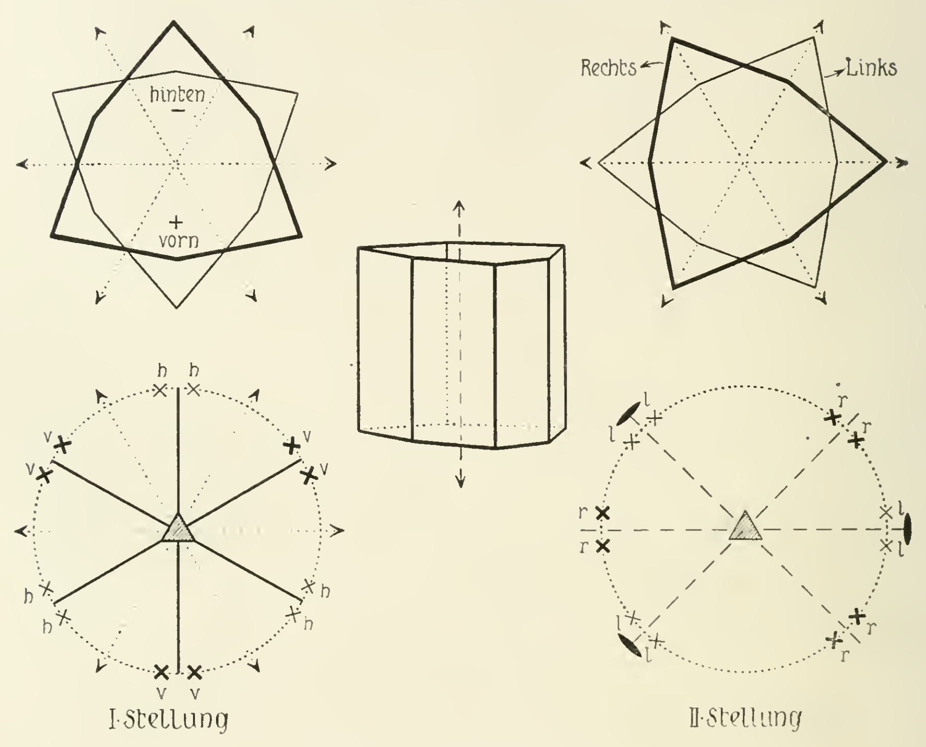


Fig. 160. Ditrigonale Prismen.

1. Prismen. Zweierlei hierher gehörige Prismen (offene Einzonenformen) sind zu unterscheiden:

a) mit sogenanntem ditrigonalen Querschnitt (Fig. 160);
b) mit hexagonalem, regelmäßig sechsseitigen Querschnitt (Fig. 161).

Ditrigonale Prismen besitzen an den 6 Kanten zweierlei Flächenwinkel, die miteinander abwechseln. Hexagonale Prismen stellen den Sonderfall dar, daß alle 6 Flächenwinkel 120° (bezw. als Normalenwinkel 60°) sind. Die ersteren können nur in Klassen ohne Symmetriezentren auftreten.

Ein ditrigonales Prisma scheint drei Spiegelebenen aufzuweisen. Verläuft eine von ihnen auf den Beschauer zu, so heißt das Prisma I. Stellung (trigonal-paramorphe, hemimorphe und holoedrische Klasse), verläuft eine von ihnen links — rechts, so heißt

es II. Stellung (trigonal-enantiomorphe Klasse). Die korrelaten Formen I. Stellung werden als + und negativ, bezw. vorn und hinten, die der II. Stellung als rechts und links benannt (Fig. 160).

Das hexagonale Prisma kann in Rücksicht auf die a-Koordinatenachsen dreierlei Stellungen besitzen:

I. Stellung. Jede Fläche geht einer Horizontalachse parallel $\langle 10\bar{1}0\rangle$.

II. Stellung. Jede Fläche steht senkrecht auf einer Horizontalachse und geht einer Winkelhalbierenden parallel $\langle 11\bar{2}0\rangle$.

III. Stellung. Die Fläche hat beliebige Lage zu den horizontalen kristallographischen Achsen. Zwei korrelate Formen sind vorhanden: $\langle h k \bar{i} 0\rangle$ rechts, $\langle i \bar{k} \bar{h} 0\rangle$ links (Fig. 161).

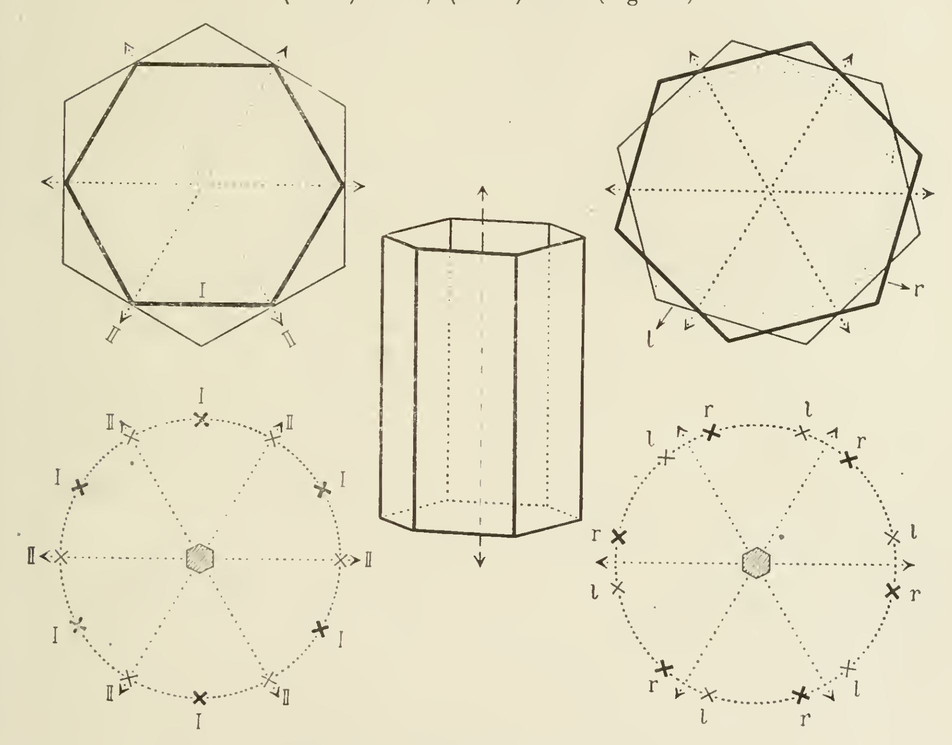


Fig. 161. Hexagonale Prismen.

Hexagonale Prismen aller drei Stellungen treten in der hexagonal-paramorphen und in den beiden hexagonalen tetartoedrischen Klassen auf.

Hexagonale Prismen der I. und II. Stellung finden sich in allen Klassen des hexagonalen Systems, inklusive denen II. Art.

2. Pyramiden. (Fig. 162). Dem Querschnitt nach unterscheidet man wieder ditrigonale und hexagonale Pyramiden. Die Pyramiden sind offene einseitige Formen, die c-Achse muß daher polar sein.

Im übrigen werden die Stellungen genau gleich unterschieden wie bei den Prismen. Jeder oberen Form (l +) läßt sich eine korrelate untere (l —) zuordnen. Ditrigonale Pyramiden I. Stellung sind der trigonal-hemimorphen Klasse eigen, hexagonale Pyramiden aller drei Stellungen der hexagonal-tetartoedrischen Klasse I. Art, nur der

I. und II. Stellung der hexagonal-hemimorphen Klasse, der II. Stellung allein der trigonal-hemimorphen Klasse.

3. Bipyramiden. (Fig. 163.) Bipyramiden sind geschlossene Formen. Zwei Pyramiden stehen in bezug auf eine zur Mittellinie normale Ebene spiegelbildlich zueinander. Da die Mittellinie bei trigonalen Bipyramiden stets senkrecht gestellt wird, schneiden je eine obere und untere (nun gleichwertige) Fläche einander in horizon-

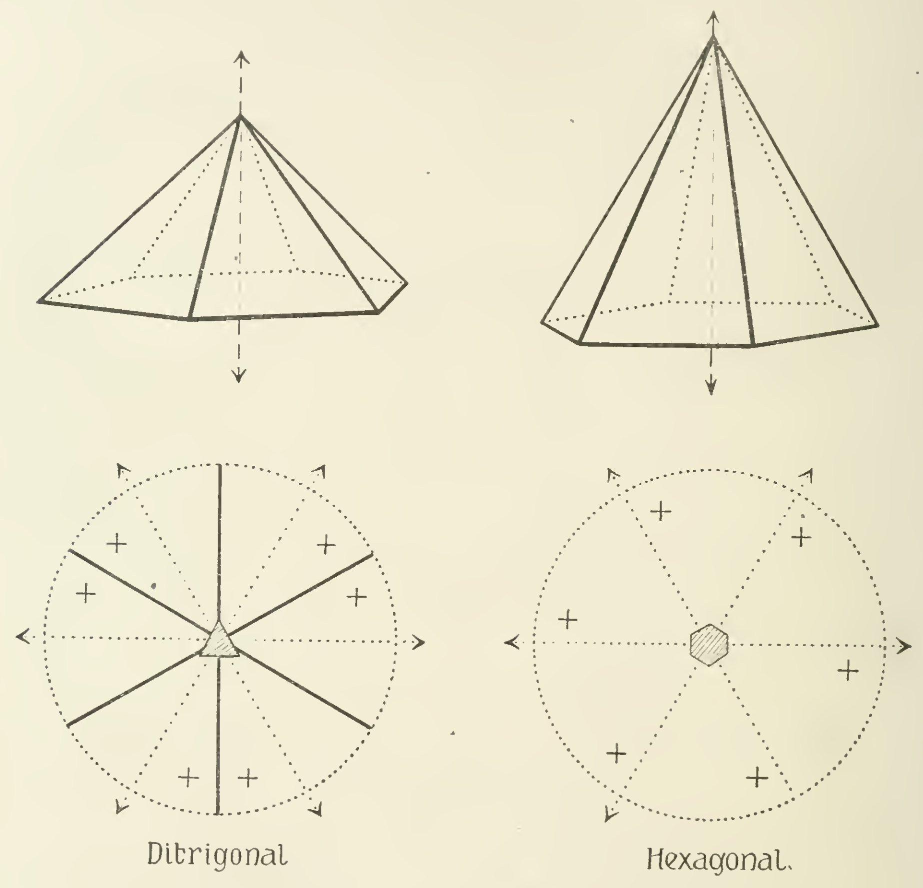


Fig. 162. Ditrigonale und hexagonale Pyramiden.

talen Kanten. Hinsichtlich der Lage zum Achsenkreuz ergeben sich für die Horizontalschnitte genau die gleichen Stellungsverschiedenheiten wie bei den trigonalen Prismen. Auch ist die Zahl und Benennung der korrelaten Formen gleich.

Trigonale Bipyramiden aller drei Stellungen findet man in der trigonal-paramorphen Klasse, die der I. Stellung treten in der trigonal-holoedrischen, die der II. Stellung in der trigonal-trapezoedrischen Klasse auf. Da parallele Gegenflächen fehlen, können sie in Klassen mit Symmetriezentren nicht vorkommen.

4. Trapezoeder. Auch alle Trapezoeder sind geschlossene Formen. Eine obere Pyramide und eine untere Pyramide sind vorhanden, aber im Gegensatz zu den Bipyramiden um einen (beliebigen) Winkel gegeneinander gedreht. Infolgedessen schneiden sich obere und untere Flächen nicht in horizontalen, sondern in auf- und absteigenden Kanten von zweierlei Länge.

Als Sechsflächner tritt das trigonale Trapezoeder auf. Die oberen und unteren Flächen je unter sich sind durch die Trigyre gleich-

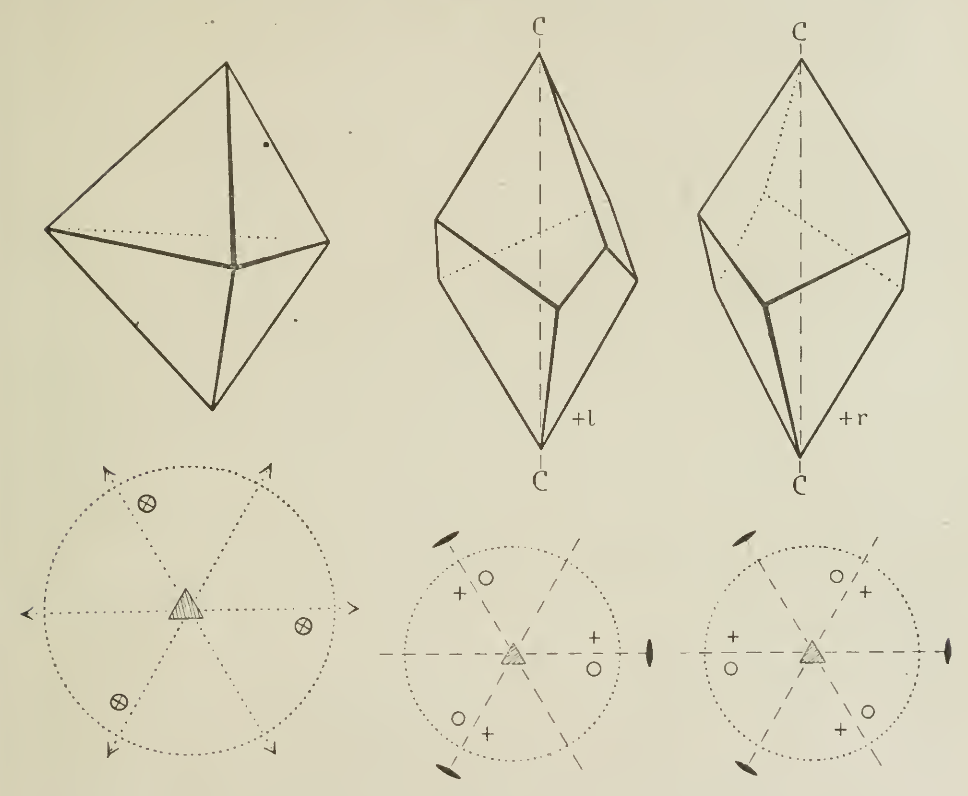


Fig. 163. Trigonale Bipyramide. Fig. 164. Trigonale Trapezoeder.

wertig. Eine obere Fläche wird in eine untere durch Drehung um eine horizontale Digyre übergeführt (Fig. 164).

Man kann vier korrelate trigonale Trapezoeder unterscheiden. Je zwei können durch Drehung um 180° ineinander übergeführt werden und heißen dann beide rechts oder beide links. Die Zeichen + und — unterscheiden die beiden rechten oder die beiden linken voneinander. Jede rechte Form ist enantiomorph zu einer linken Form. Z. B. $\langle h\,k\,\bar{i}\,l\rangle = +$ rechts; die vorderste obere Fläche liegt rechts vom Beschauer aus; $\langle i\,\bar{k}\,\bar{h}\,l\rangle = +$ links, die vordere obere Fläche liegt links vom Beschauer aus. Die trigonalen Trapezoeder treten als allgemeine Flächenformen in der trigonal-enantiomorphen Klasse auf.

5. Trisphenoide bezw. Rhomboeder. (Fig. 165.) Das Rhomboeder kann als Spezialfall des trigonalen Trapezoeders angeführt werden. Die unteren drei Flächen sind um 60° gegen die oberen gedreht. Die Flächen stehen somit gegen die Hauptachse so, daß sie durch die Deckoperationen einer Hexagyroide ineinander übergeführt werden. Das Rhomboeder hat daher auch Beziehungen zum tetragonalen Bisphenoid (tetragyroidische Gleichwertigkeit), es kann als Trisphenoid bezeichnet werden. Doch sind jetzt je zwei Flächen einander parallel. Die gegen die Hauptachse verlaufenden Kanten heißen Polkanten, die auf- und absteigenden, unter sich gleichwertigen Kanten Lateralkanten. Die Flächen-

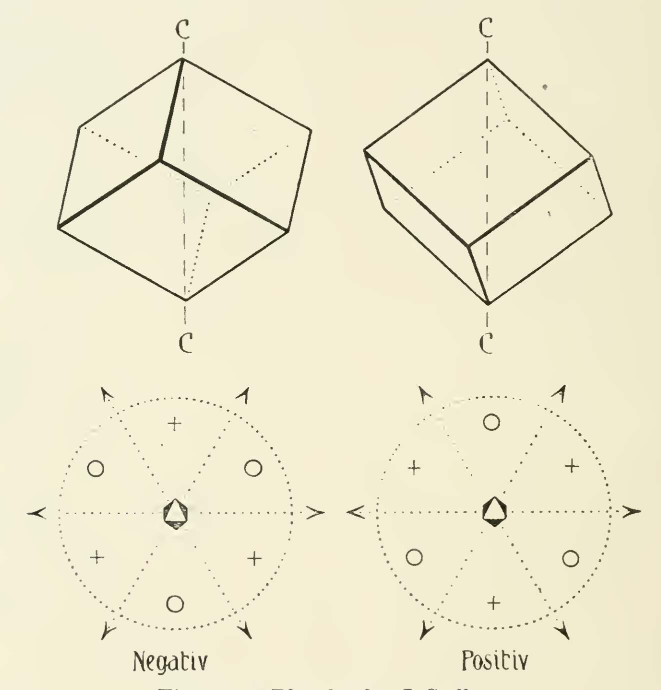


Fig. 165. Rhomboeder I. Stellung.

winkel an den Polkanten sind bei einem trigonalen Rhomboeder von den Flächenwinkeln an den Lateralkanten verschieden.

Hinsichtlich der Stellung zu den kristallographischen Achsen ist die Unterscheidung analog wie bei den trigonalen Pyramiden oder trigonalen Prismen.

$\langle h\,0\,\bar{h}\,l\rangle$ ist + I. Stellung. Oben kehrt das Rhomboeder dem Beschauer eine Fläche zu;

$\langle h\,0\,\bar{h}\,\bar{l}\rangle$ ist — I. Stellung. Oben kehrt das Rhomboeder dem Beschauer eine Kante zu;

$\langle h\,h\,\overline{2h}\,l\rangle$ ist + II. Stellung. Eine Fläche rechts oben vorn;

$\langle h\,h\,\overline{2h}\,\bar{l}\rangle$ ist — II. Stellung. Eine Fläche links oben vorn.

Die Rhomboeder III. Stellung können in vier korrelaten Formen auftreten, die als rechts und links + und — bezeichnet werden.

Rhomboeder aller drei Stellungen sind der rhomboedrisch-paramorphen Klasse bezw. hexagonal-tetartoedrischen Klasse eigen.

Rhomboeder I. Art treten in der trigonal-trapezoedrischen und der rhomboedrisch-holoedrischen bezw. hexagonal-hemiedrischen Klasse II. Art auf. Werden die Winkel an den Lateral- und Polkanten gleich 90°, so heißt das Rhomboeder: Würfel, Kubus oder Hexaeder (Fig. 166).

Es ist die Flächenform ⟨100⟩ in allen kubischen Klassen. Den Würfelkanten parallel gehen Digyren, Tetragyroiden oder Tetragyren, die nun Koordinatenachsen werden. Die Aufstellung ist daher eine andere als beim einfach trigonalen Rhomboeder, die vier Trigyren verlaufen in Richtung der Würfeldiagonalen.

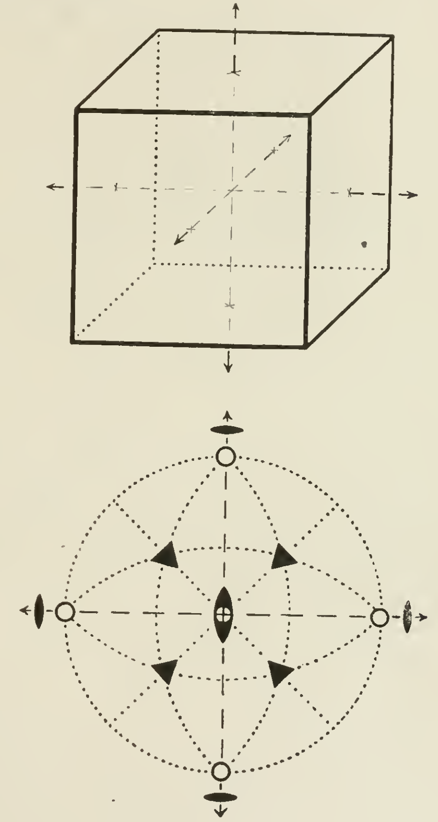


Fig. 166. Würfel.

VI. Achtflächner

Die Achtflächner können sein:

1. Prisma.
2. Pyramiden.
3. Bipyramiden.
4. Trapezoeder.
5. Skalenoeder.

1. Prisma. Das Achtflächnerprisma besitzt ditetragonalen Querschnitt mit zweierlei Flächenwinkeln (an abwechselnden Kanten). Ditetragonales Prisma (Fig. 167). Es ist die Form ⟨h k 0⟩ der tetragonal-holoedrischen, tetragonal-hemimorphen, tetragonal-enantiomorphen Klasse sowie der tetragonal-hemiedrischen Klasse II. Art.

2. Die ditetragonale Pyramide hat den gleichen Querschnitt, die Flächen gehen lediglich der c-Achse nicht mehr parallel. Die Form ⟨h k l⟩ in der tetragonal-hemimorphen Klasse ist von dieser Gestalt (Fig. 167).

3. Die Bipyramiden (Fig. 168) zerfallen in:

a) rhombische Bipyramiden,
b) tetragonale Bipyramiden,
c) kubische Bipyramiden oder Oktaeder.

Für die ersteren ist der Querschnitt ein Rhombus, für die zweiten und dritten ein Quadrat. Bei den rhombischen und tetragonalen Bipyramiden sind die Winkel an den Polkanten von denen an den Lateralkanten verschieden. Das Oktaeder besitzt nur einerlei Kanten,

und die Winkel zwischen zwei an Kanten stoßenden Flächen sind konstant. (70° 31′ 44″.) Alle Polkantenwinkel sind bei tetragonalen Bipyramiden gleich, in rhombischen Bipyramiden müssen zweierlei unterschieden werden.

Die rhombische Bipyramide tritt als Form ⟨h k l⟩ in der rhombisch-holoedrischen Klasse auf.

Die tetragonalen Bipyramiden werden ihrer Stellung nach ebenso benannt wie die tetragonalen Pyramiden und Prismen. ⟨h h l⟩ ist I., ⟨h 0 l⟩ II. Stellung.

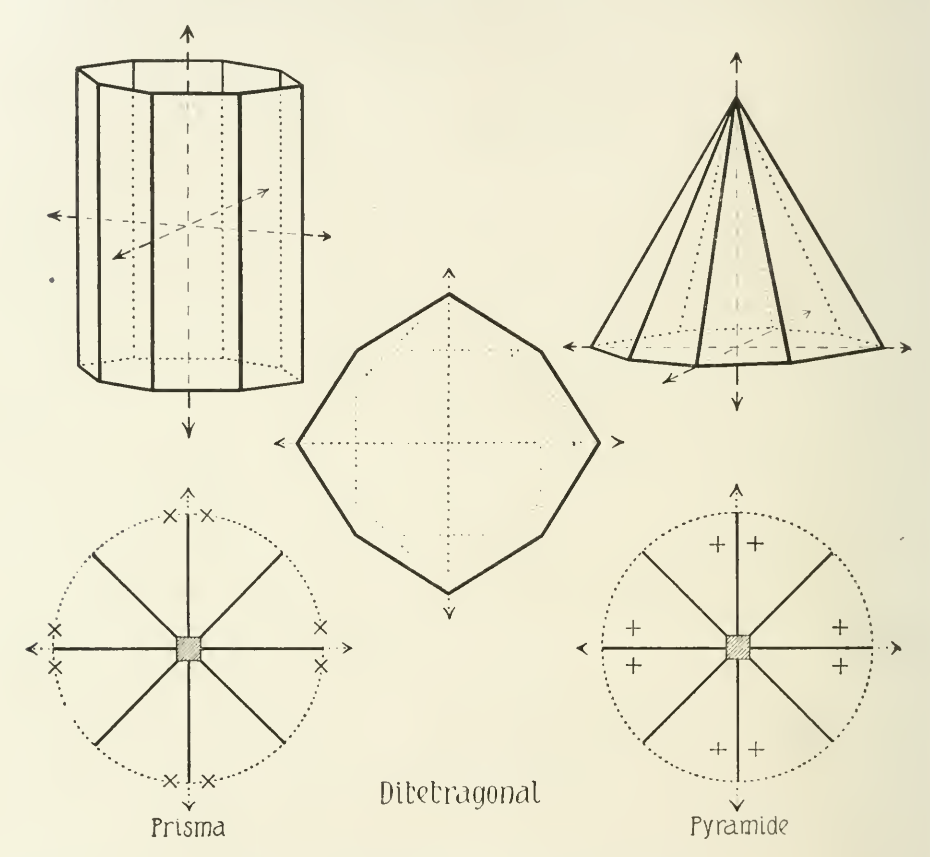


Fig. 167. Ditetragonales Prisma und Pyramide.

Beide zusammen treten in der tetragonal-holoedrischen, -paramorphen und -enantiomorphen Klasse auf. Nur die Form in II. Stellung ist als Bipyramide in der hemiedrischen Klasse II. Art entwickelt. Ist eine Form ⟨h k l⟩ tetragonale Bipyramide, so gehört zu ihr eine korrelate Form (rechts und links).

Die tetragonal-paramorphe Klasse besitzt derartige Bipyramiden III. Stellung. Das Oktaeder ist die Form ⟨111⟩ in der kubisch-holoedrischen, -paramorphen und -enantiomorphen Klasse.

Das tetragonale Trapezoeder ist die Form einer Fläche ⟨h k l⟩ in der tetragonal-enantiomorphen Klasse (Fig. 169).

Eine obere und untere Pyramide sind um einen (beliebigen) Winkel gegeneinander gedreht. Man erkennt wieder die zweierlei auf- und absteigenden Lateralkanten, die für Trapezoeder charakteristisch sind. Ist ⟨h k l⟩ rechte Form, so ist ⟨h $\bar{k}$ l⟩ linke Form, beide sind zueinander enantiomorph.

5. Skalenoeder. Skalenoeder sind ganz allgemeine Flächenformen, bei denen ein nach oben konvergierendes Flächenpaar mit einem nach unten konvergierenden abwechselt. Obere und untere Form sind um 90 bezw. 60° gegeneinander gedreht. Das als Achtflächner vor-

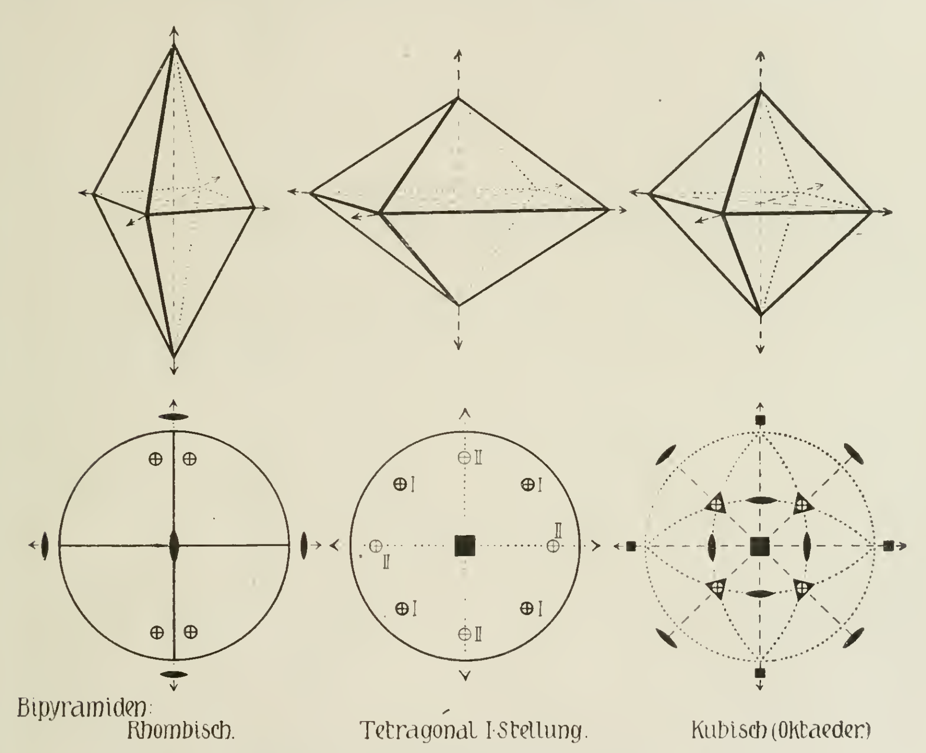


Fig. 168. Rhombische und tetragonale Bipyramiden. Oktaeder.

kommende Skalenoeder wird tetragonales Skalenoeder oder digonales Skalenoeder genannt (Fig. 169). Es tritt in der tetragonalen Hemiedrie II. Art als allgemeine Form auf.

⟨h k l⟩ heißt +, ⟨h k $\bar{l}$⟩ —.

VII. Zwölfflächner

Sie zerfallen in:

1. Prismen } offene Formen.
2. Pyramiden }

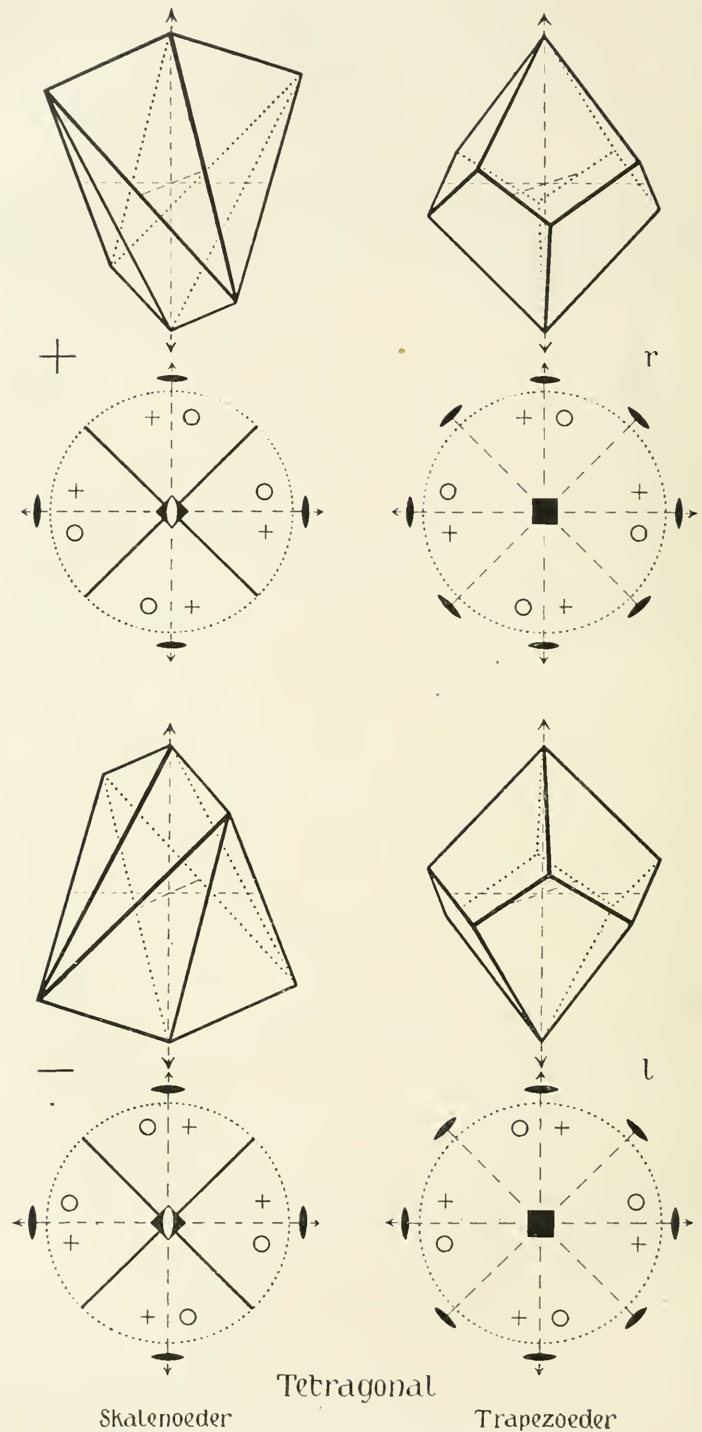


Fig. 169. Tetragonales Skalenoeder und Trapezoeder.

3. Bipyramiden
4. Trapezoeder
5. Skalenoeder
6. Kubische Dodekaeder

} geschlossene Formen.

1. Das dihexagonale, hierher gehörige Prisma hat dihexagonalen Querschnitt mit zweierlei, abwechselnden Winkeln (Fig. 170). Es ist die Flächenform $\langle h k \bar{i} 0 \rangle$ in der hexagonal-holoedrischen, enantio-

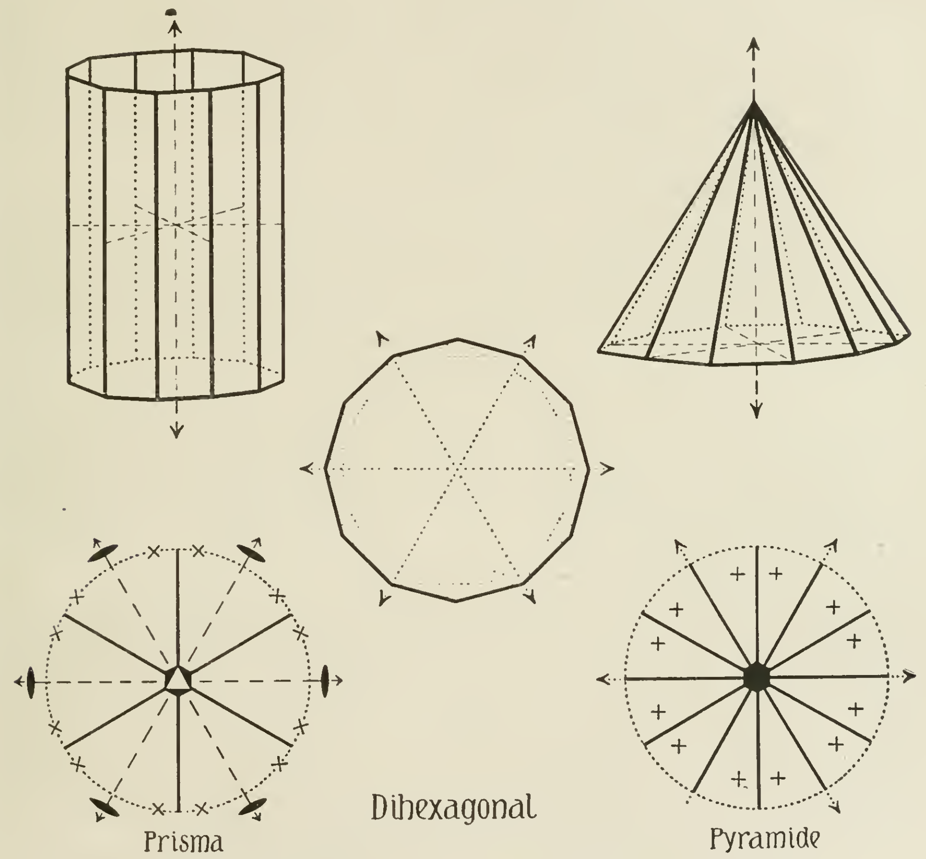


Fig. 170. Dihexagonales Prisma und Pyramide.

morphen und hemimorphen Klasse, sowie in der hexagonal-hemiedrischen Klasse II. Art.

2. Gleichen Querschnitt besitzt die dihexagonale Pyramide, die als Form $\langle h k \bar{i} l \rangle$ in der hexagonal-hemimorphen Klasse auftritt (Fig. 170).

3. Der Querschnitt der hierher gehörigen hexagonalen Bipyramide ist ein regelmäßiges Sechseck. Nach der Lage dieses Querschnitts

wird wie beim hexagonalen Prisma eine I. von einer II. und III. Stellung unterschieden.

Die Form $(h\,0\,\bar{h}\,l)$ bildet in der hexagonal-holoedrischen, -paramorphen und -trapezoedrischen Klasse eine hexagonale Bipyramide I. Stellung. In den gleichen Klassen ist $(h\,h\,\overline{2h}\,l)$ eine hexagonale Bipyramide II. Stellung. Allein tritt letztere in der trigonal-holoedrischen und rhomboedrisch-holoedrischen (hexagonal-hemiedrischen Klasse II. Art) Klasse auf.

Die rechten und linken Formen von hexagonalen Bipyramiden III. Stellung findet man nur in der hexagonal-paramorphen Klasse.

4. Das hexagonale Trapezoeder mit den allgemeinen, schon mehrfach erwähnten Eigenschaften eines Trapezoeders, ist die zu einer Fläche $(h\,k\,\bar{i}\,l)$ gehörige Form in der hexagonal-enantiomorphen Klasse. Ist $\langle h\,k\,\bar{i}\,l\rangle$ die Rechtsform, so stellt $\langle i\,\bar{k}\,\bar{h}\,l\rangle$ die Linksform dar, z. B. $\langle 2\,1\,\bar{3}\,1\rangle$ rechts; $\langle 3\,\bar{1}\,\bar{2}\,1\rangle$ links (Fig. 171).

Beide Formen stehen im Verhältnis der Enantiomorphie zueinander.

5. Das hexagonale (ditrigonale) Skalenoeder (über Skalenoeder siehe „tetragonales Skalenoeder") ist die allgemeinste Flächenform der hexagonal-hemiedrischen Klasse II. Art (rhomboedrisch-holoedrischen Klasse). $\langle 2\,1\,\bar{3}\,3\rangle$ wäre ein +, $\langle 2\,1\,\bar{3}\,\bar{3}\rangle$ ein negatives Skalenoeder (Fig. 171).

6. Kubische Dodekaeder (Fig. 172).

a) $\langle 1\,1\,0\rangle$ bildet in allen Klassen des kubischen Kristallsystemes für sich einen von Rhomben begrenzten Zwölfflächner, das Rhombendodekaeder (Fig. 174). Die Winkel können aus der stereographischen Projektion abgelesen werden. Sie sind über eine Kante gemessen 120° (Normalenwinkel 60°).

b) Jede Fläche des Deltoiddodekaeders ist von Deltoiden, also Flächen mit zweierlei Kanten, umgrenzt. An den zweierlei Kanten sind die Flächenwinkel verschieden. Das Deltoiddodekaeder ist ein Tetraeder mit aufgesetzten drei Flächen, die aber die ursprünglichen Tetraederkanten brechen. Wie bei den Tetraedern werden + und negative Formen unterschieden. Ist beispielsweise $\langle 2\,2\,1\rangle$ +, so ist $\langle 2\,2\,\bar{1}\rangle$ —. Die Formen $\langle h\,h\,l\rangle$ und $\langle h\,h\,\bar{l}\rangle$ der kubisch-hemimorphen und kubisch-tetartoedrischen Klasse sind Deltoiddodekaeder.

c) Das Triakistetraeder ist ein Tetraeder mit aufgesetzter trigonaler Pyramide. Von den Tetraederkanten sind die Pyramidenkanten zu unterscheiden. +- und —-Form werden wie bei dem Tetraeder benannt. $\langle h\,k\,h\rangle$ und $\langle h\,k\,\bar{h}\rangle$ sind in den beiden Klassen, wo die Deltoiddodekaeder auftreten, Triakistetraeder. Beispielsweise $\langle 1\,2\,1\rangle$ +, $\langle 1\,2\,\bar{1}\rangle$ —.

d) Die Pentagondodekaeder sind von Pentagonen begrenzt, die beim gewöhnlichen Pentagondodekaeder monosymmetrische, bei dem tetraedrischen Pentagondekaeder asymmetrische Umgrenzung besitzen. Das erstere ist die Form $\langle h\,k\,0\rangle$ bezw. $\langle k\,h\,0\rangle$ der paramorphen- und tetartoedrischen-kubischen Klasse. Die positive Form, z. B. $\langle 2\,1\,0\rangle$, besitzt

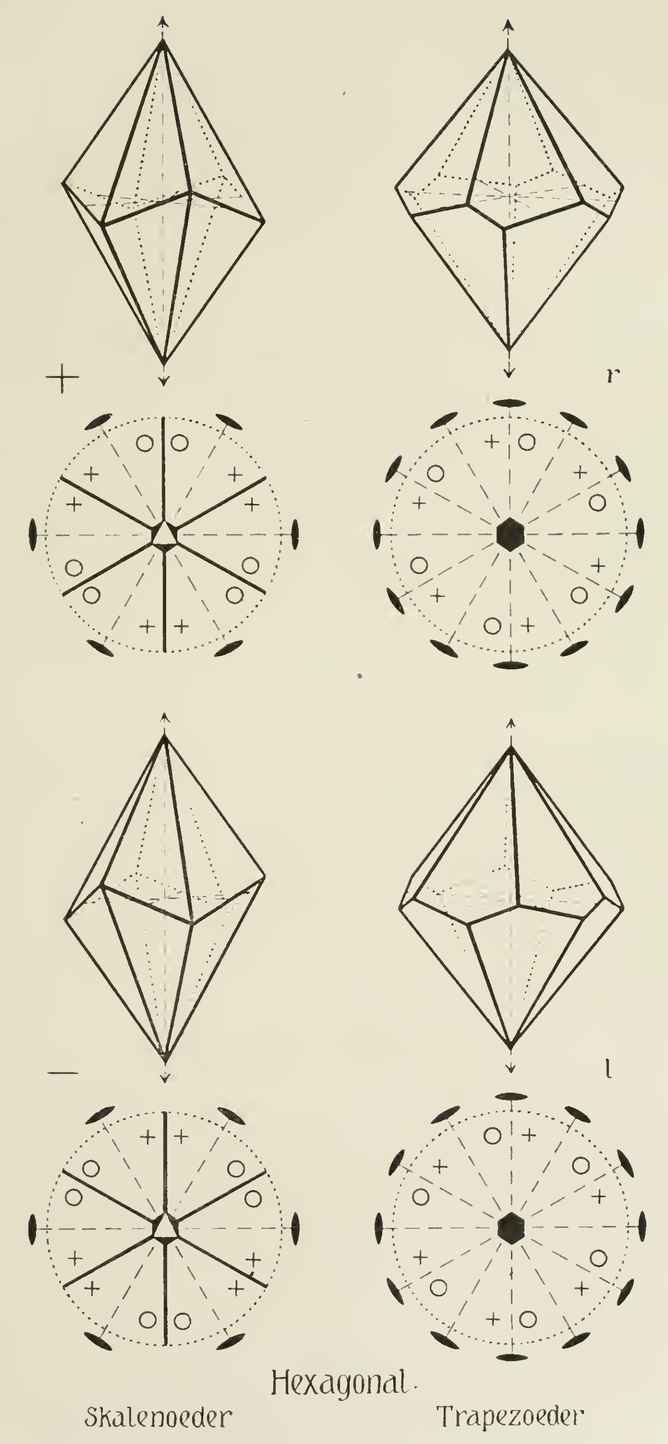


Fig. 171. Hexagonales Skalenoeder und Trapezoeder.

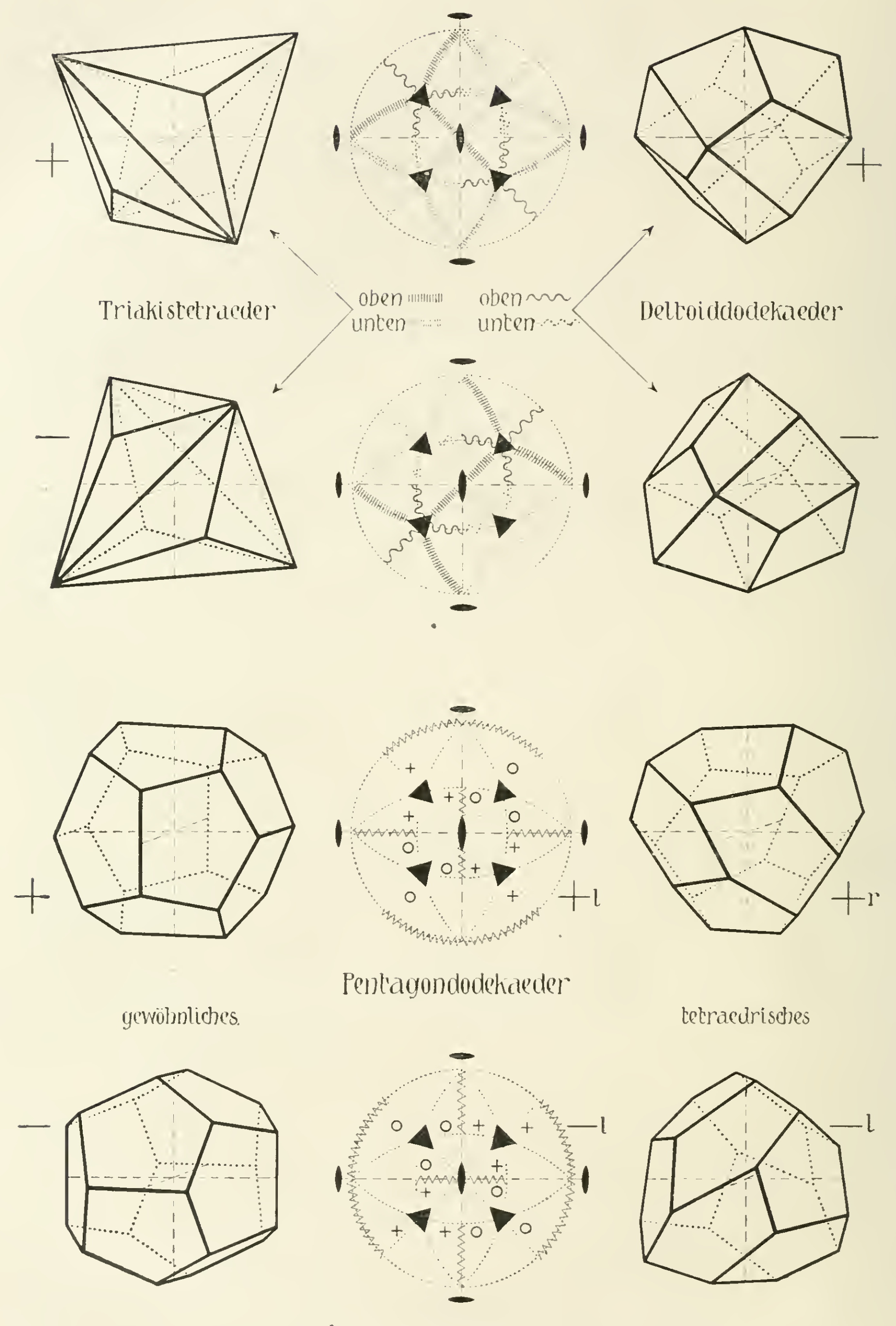


Fig. 172. Kubische Dodekaeder.

vorn eine vertikale, die negative Form, z. B. ⟨120⟩, hingegen eine horizontale Kante.

Das tetraedrische Pentagondodekaeder ist allgemeinste Flächenform der kubisch-tetartoedrischen Klasse.

Ist ⟨321⟩ + r, so ist ⟨3$\bar{2}$1⟩ — l. Dazu gehören eine — r- und eine + l-Form. Linke und rechte Formen stehen im Verhältnis der Enantiomorphie zueinander.

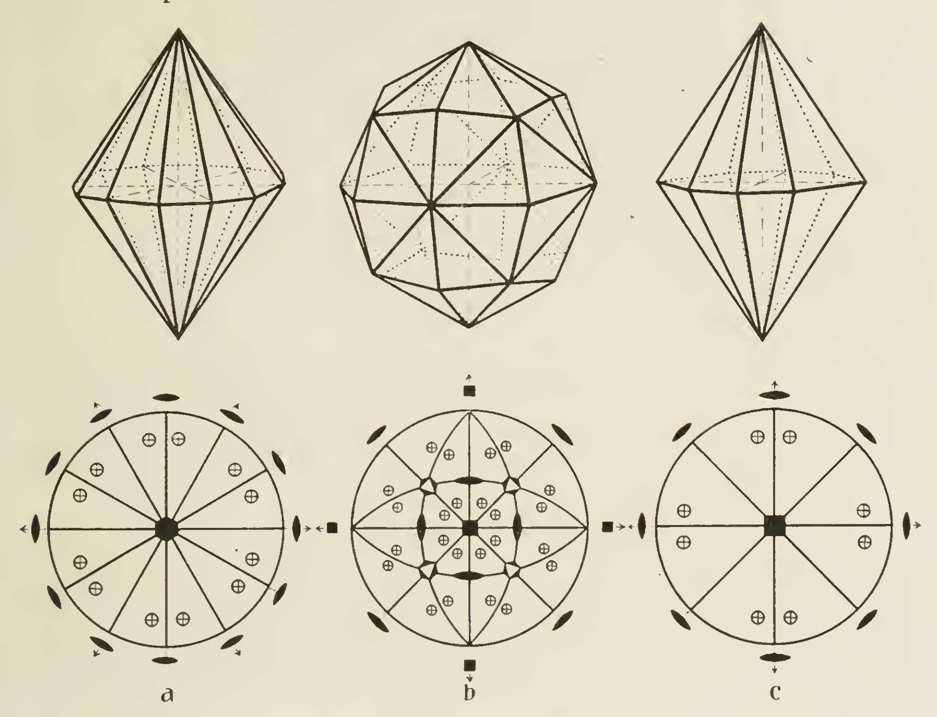


Fig. 173. a = Dihexagonale Bipyramide. b = Hexakisoktaeder. c = Ditetragonale Bipyramide.

VIII. Sechszehnflächner

Der einzige Sechszehnflächner ist die ditetragonale Bipyramide, bestehend aus einer oberen und einer damit gleichwertigen, spiegelbildlich zu ihr stehenden unteren ditetragonalen Pyramide (Fig. 173c). ⟨hkl⟩ in der tetragonal-holoedrischen Klasse ist von dieser Gestalt.

IX. Vierundzwanzigflächner

Es sind dies:

1. Die dihexagonale Bipyramide;
2. die kubischen Vierundzwanzigflächner (Ikositetraeder).

1. Die dihexagonale Bipyramide von der Gestalt der Fig. 173a ist allgemeinste Flächenform ⟨hk$\bar{i}$l⟩ in der hexagonal-holoedrischen Klasse.

2. Es gibt sechs kubische Ikositetraeder.

a) Das Tetrakishexaeder (Pyramidenwürfel) ist die Form ⟨h k 0⟩ der kubisch-holoedrischen, -hemimorphen und -enantiomorphen Klassen. Auf den Würfelflächen sind tetragonale Pyramiden aufgesetzt, zweierlei Kanten sind somit vorhanden (Fig. 174).

b) Das Triakisoktaeder oder Pyramidenoktaeder tritt als Form ⟨h h l⟩, z. B. ⟨2 2 1⟩, in der kubisch-holoedrischen, -paramorphen und -enantiomorphen Klasse auf. Auf die Oktaederflächen sind trigonale Pyramiden aufgesetzt (Fig. 174).

c) Das Deltoid-Ikositetraeder ist von Deltoiden umgrenzt. Die Oktaederkanten sind gebrochen (Fig. 174). ⟨h k h⟩, z. B. ⟨1 2 1⟩, der gleichen Klassen, die Triakisoktaeder besitzen.

d) Die allgemeinste Form der kubisch-paramorphen Klasse ist ein sogenanntes Dyakisdodekaeder (s. Fig. 174) mit viererlei Kanten. Geht eine kurze Kante vorn aufwärts, so heißt es +, geht eine lange Kante vorn aufwärts —. ⟨2 3 1⟩ wäre +.

e) Die Flächenform allgemeinster Lage (in ebenfalls zwei korrelaten Gliedern) der kubisch-hemimorphen Klasse ist das Hexakistetraeder. Man erkennt daran noch die nun allerdings gebrochenen Tetraederkanten, auf jeder Tetraederfläche sind sechs Flächen aufgesetzt. + und — wie bei den Tetraedern (Fig. 174).

f) Die allgemeinste Form der kubisch-enantiomorphen Klasse ist das Pentagonikositetraeder, Plagieder oder Gyroeder. Jede Fläche ist von fünf ungleichen Kanten umgrenzt. ⟨3 2 1⟩ würde am besten als rechts, ⟨3 $\bar{2}$ 1⟩ als links bezeichnet, doch herrscht diesbezüglich keine Übereinstimmung. Rechte und linke Pentagonikositetraeder sind enantiomorph zueinander (Fig. 174).

X. Achtundvierzigflächner

Der einzige Achtundvierzigflächner ist das Hexakisoktaeder, es ist die Form ⟨h k l⟩ der kubisch-holoedrischen Klasse. Hier sind also 48 Richtungen einander gleichwertig. An einem Hexakisoktaeder können dreierlei Kanten unterschieden werden, es sind die ungleichen Seiten der von Dreiecken begrenzten Flächen. Ihnen entsprechen dreierlei Flächenwinkel. Jede Fläche hat ihre parallele Gegenfläche (Fig. 173 b).

Überblicken wir die Zusammenstellungen, so erkennen wir eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, die besonders beim Vergleich des trigonalen, hexagonalen und tetragonalen Kristallsystemes übersichtlich zutage treten. Alle tetartoedrischen Klassen I. Art dieser drei Systeme besitzen Pedien und einfache (trigonale, hexagonale oder tetragonale)

Pyramiden oder Prismen aller drei Stellungen. Alle paramorphen Klassen der drei Systeme haben neben einem Pinakoid einfache (trigonale, hexagonale oder tetragonale) Prismen und Bipyramiden aller drei Stellungen.

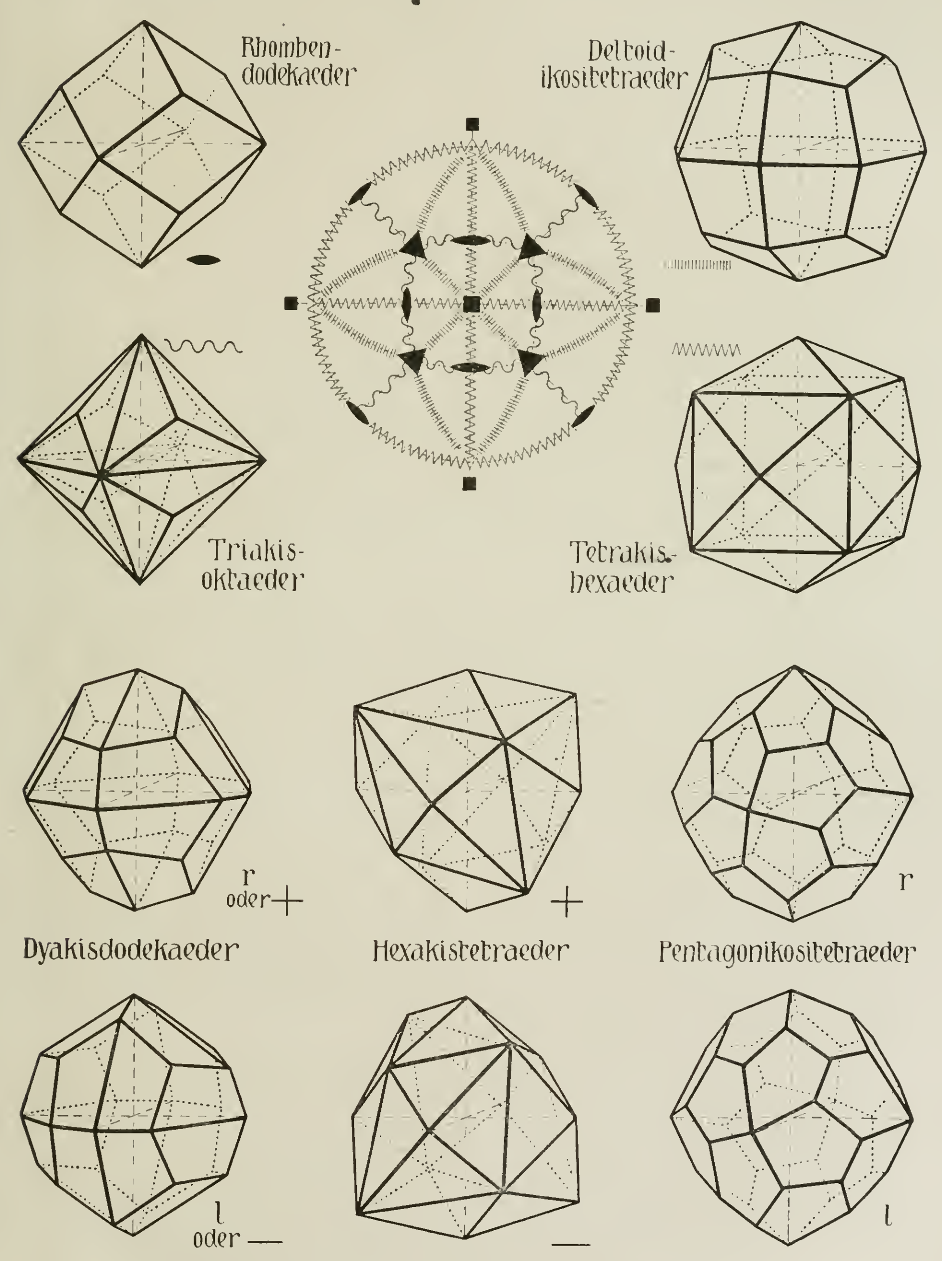


Fig. 174. Rhomboeder und kubische Vierundzwanzigflächner.

In den drei hemimorphen Klassen dieser Systeme treten die di-Querschnitte bereits auf (ditrigonal, dihexagonal, ditetragonal). Bipyramiden fehlen aber, die Basis zerfällt in zwei Pedien.

In den enantiomorphen Klassen besitzt die allgemeinste Form die Gestalt von Trapezoedern. Zwei korrelate, nur enantiomorph sich verhaltende Trapezoeder sind jeweilen ableitbar.

In den holoedrischen Klassen der drei Systeme treten als allgemeinste Formen die di-Bipyramiden auf. Daneben finden sich einfache Bipyramiden und Prismen, di-Prismen und ein Pinakoid.

Die beiden Tetartoedrien II. Art weisen Bi- beziehungsweise Trisphenoide (Rhomboeder) aller drei Stellungen auf, währenddem den Hemiedrien II. Art derartige Gestalten von nur einer Stellung zukommen. Dafür sind sie durch die Skalenoeder charakterisiert usw.

Jede allgemeinste (auf keinem Symmetrieelement senkrecht stehende) Form tritt als solche jeweilen nur in einer Klasse auf. Es ist das selbstverständlich. Sie entsteht aus einer Fläche durch Einwirkung aller Symmetrieelemente, diese aber sind in ihrer Kombination für jede Klasse verschieden. Diese allgemeinste Form ist daher auch zur Charakterisierung der Kristallklassen geeignet. In der Tat hat *P. v. Groth* nach diesen Formen die einzelnen Klassen benannt. Man findet die Bezeichnungen in der Tabelle 11.

In den drei Systemen Trigonal, Hexagonal und Tetragonal werden alle tetartoedrischen Klassen I. Art einfache pyramidale, alle paramorphen einfache bipyramidale, alle hemimorphen di-pyramidale, alle enantiomorphen trapezoedrische, alle holoedrischen di-bipyramidale Klassen. Die tetartoedrischen Klassen II. Art heißen bisphenoidisch oder rhomboedrisch, die hemiedrischen Klassen II. Art skalenoedrisch.

Im übrigen können Formen mit dem gleichen Aussehen in mehreren Kristallklassen auftreten. Sie sind, wie man sagt, vieldeutig. Ein Kristall, der von einer einzigen, geschlossenen, vieldeutigen Form oder von einer Kombination vieldeutiger Formen begrenzt ist, kann seiner äußeren Erscheinung nach nicht eindeutig einer Klasse zugeordnet werden. Ist er beispielsweise von sechs gleichwertigen Flächen umgrenzt, die ein Hexaeder (Würfel) bilden, so wissen wir nur, daß er ins kubische Kristallsystem gehört. In allen fünf Klassen dieses Systems kann der Würfel Flächenform sein.

Das hat folgende Ursachen. Es können die Flächen einer Form in einer bestimmten Klasse auf Symmetrieelementen senkrecht sehen, die einer anderen Klasse fehlen. Im ersteren Falle werden die Flächen durch die auf ihnen senkrecht stehenden Symmetrieelemente (die der Flächennormale parallel gehenden Symmetrieelemente) in sich selbst übergeführt. Fallen die zugehörigen Deckoperationen weg, so verringert sich die Zahl der gleichwertigen Flächen nicht. Tritt eine einzige Form, der mehrere Stellungen, ferner +- und —-Lagen zukommen können,

Tabelle 11. Die Benennung der 32 Kristallklassen

	Gewöhnliche Bezeichnung (Französische Schule, Schoenflies)	Grothsche Klassenbezeichnung
C_1	triklin hemiedrisch	Asymmetrische oder pediale Klasse
C_i	triklin holoedrisch	Pinakoidale Klasse
C_s	monoklin hemiedrisch	Domatische Klasse
C_2	monoklin hemimorph	Monoklin sphenoidische Klasse
C_{2h}	monoklin holoedrisch	Monoklin prismatische Klasse
C_{2v}	rhombisch hemimorph	Rhombisch pyramidale Klasse
V	rhombisch hemiedrisch	Rhombisch bisphenoidische Klasse
V_h	rhombisch holoedrisch	Rhombisch bipyramidale Klasse
C_3	rhomboedrisch tetartoedrisch	Trigonal pyramidale Klasse
C_{3i}	rhomboedrisch paramorph (hex. II. Art)	Rhomboedrische Klasse
C_{3v}	rhomboedrisch hemimorph	Ditrigonal pyramidale Klasse
D_3	rhomboedrisch enantiomorph	Trigonal trapezoedrische Klasse
D_{3d}	rhomboedrisch holoedrisch (hex. II. Art)	Ditrigonal skalenoedrische Klasse
C_{3h}	hexagonal tetartoedrisch mit trig. Achse (Trigonal paramorph)	Trigonal bipyramidale Klasse
D_{3h}	hexagonal hemiedrisch mit trig. Achse (Trigonal holoedrisch)	Ditrigonal bipyramidale Klasse
C_6	hexagonal tetartoedrisch	Hexagonal pyramidale Klasse
C_{6h}	hexagonal paramorph	Hexagonal bipyramidale Klasse
C_{6v}	hexagonal hemimorph	Dihexagonal pyramidale Klasse
D_6	hexagonal enantiomorph	Hexagonal trapezoedrische Klasse
D_{6h}	hexagonal holoedrisch	Dihexagonal bipyramidale Klasse
C_4	tetragonal tetartoedrisch	Tetragonal pyramidale Klasse
C_{4h}	tetragonal paramorph	Tetragonal bipyramidale Klasse
C_{4v}	tetragonal hemimorph	Ditetragonal pyramidale Klasse
D_4	tetragonal enantiomorph	Tetragonal trapezoedrische Klasse
D_{4h}	tetragonal holoedrisch	Ditetragonal bipyramidale Klasse
S_4	tetragonal tetartoedrisch II. Art	Tetragonal bisphenoidische Klasse
V_d	tetragonal hemiedrisch II. Art (sphenoidisch)	Tetragonal skalenoedrische Klasse (didigonal)
T	kubisch tetartoedrisch	Tetraedrisch-pentagondodekaedrische Klasse
T_h	kubisch paramorph	Dyakisdodekaedrische Klasse
T_d	kubisch hemimorph	Hexakistetraedrische Klasse
O	kubisch enantiomorph	Pentagonikositetraedrische Klasse
O_h	kubisch holoedrisch	Hexakisoktaedrische Klasse

für sich allein auf, so ist es natürlich a priori unmöglich, ihre richtige Beziehung zum Koordinatenkreuz anzugeben.

Die vieldeutigen Formen unterscheiden sich somit nur voneinander durch die Art und Zahl der auf ihnen senkrecht stehenden Symmetrieelemente und die Stellung zum Koordinatenkreuz. Die auf einer Fläche senkrecht stehenden Symmetrieelemente bedingen die sogenannte Flächensymmetrie. Bei der Deutung von Kristallformen müssen daher immer zwei Momente gleichmäßig berücksichtigt werden:

1. die scheinbare, maximale Symmetrie der äußeren Form;
2. die einzelnen Flächensymmetrien und ihre gegenseitigen Beziehungen.

Eine andere Überlegung zeigt uns die Wichtigkeit dieses zweiten Umstandes. Wir wissen, daß jede Holoedrie eines Systemes alle Symmetrieelemente, die nur teilweise in den zugehörigen Hemiedrien und Tetartoedrien vorkommen, gleichzeitig besitzt. Wir können daher innerhalb eines Systemes von den Formen der Holoedrie ausgehen und die Formen der Hemiedrien und Tetartoedrien daraus ableiten, indem wir uns die dort nicht vorhandenen Symmetrieelemente wegfallen denken. Die auf diesen verloren gegangenen Symmetrieelementen ursprünglich senkrecht stehenden Flächenformen bleiben äußerlich unverändert, die anderen lösen sich in zwei (Hemiedrie) oder vier (Tetartoedrie) nicht mehr gleichwertige korrelate Formen auf[1]. Die korrelaten, besonders die +- und —-Formen, können aber auch an einem Kristall gleichzeitig (und zwar sogar nahezu im Gleichgewicht) entwickelt sein. Die oberflächliche Betrachtung würde dann schließen, es liege eine holoedrische Form vor. Es wird daher notwendig sein, Mittel kennen zu lernen, die zu unterscheiden gestatten, ob zwei Flächen wirklich gleichwertig oder ob sie ungleichwertig sind und wie ihre Flächensymmetrien sich zueinander verhalten.

Die maximale Symmetrie der äußeren Gestalt wird durch Winkelmessungen, also rein geometrisch, erschlossen. Zur Bestimmung der Flächensymmetrien dienen vorwiegend physikalische und chemische Methoden, die später zum Teil eingehender besprochen werden. Besonders wichtig sind:

1. Pyroelektrische Versuche zur Erkennung polarer Richtungen, das heißt: der Ungleichwertigkeit von Fläche und Gegenfläche.
2. Versuche über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zur Erkennung von nur Achsensymmetrie aufweisenden Kristallen.
3. Ätzversuche zur Bestimmung der reellen Flächensymmetrie und der Gleichwertigkeit.

Von diesen drei Methoden soll hier nur die letzte und wichtigste näher erläutert werden. Jede Kristallfläche besitzt kleine Inhomogenitäts-

[1]) Da das trigonale System als Ganzes als Unterabteilung des hexagonalen aufgefaßt werden kann, können dort vier beziehungsweise acht korrelate Formen erkannt werden.

stellen, gewissermaßen mikroskopische oder submikroskopische wunde Stellen. Lassen wir ein nicht zu rasch wirkendes Lösungsmittel auf die Fläche einwirken, so wird diese nicht gleichmäßig abgetragen, sondern an diesen Stellen zuerst angegriffen. Die Lösungsgeschwindigkeit ist aber, wie die Wachstumsgeschwindigkeit, von der Richtung abhängig: in gleichwertigen Richtungen gleich, in ungleichwertigen Richtungen ungleich. Die Ätzgrübchen sind daher auch von Flächen, sogenannten Ätzflächen oder Lösungsflächen, umgeben. Die zuerst gebildeten stehen meistens vizinal zur Ausgangsfläche, besitzen somit allgemeine oder allgemeinste Lage. Jede allgemeinste Flächenform bildet aber mit der vieldeutigen Fläche Kanten, die mit deren Flächensymmetrie in Übereinstimmung sind, da die eine Kante durch die auf der Fläche senkrecht stehenden Symmetrieelemente in eine gleichwertige Kante übergeführt wird. Auch muß die Lage der durch Ätzung entstandenen Figuren (Ätzfiguren) auf gleichwertigen Flächen eine derartige sein, daß durch die wirklichen Deckoperationen die Figur auf der einen Fläche der Stellung nach in die Figur auf der gleichwertigen Fläche übergeführt wird. Auf ungleichwertigen Flächen sind sie beliebig gegeneinander orientiert. Form und Lage der Ätzfiguren ent-

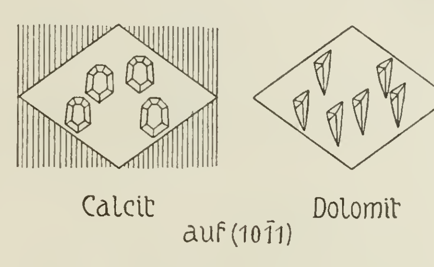


Fig. 175. Ätzfiguren auf (10$\bar{1}$1) von Calcit (rhomboedrisch holoedrisch) und Dolomit (rhomboedrisch paramorph).

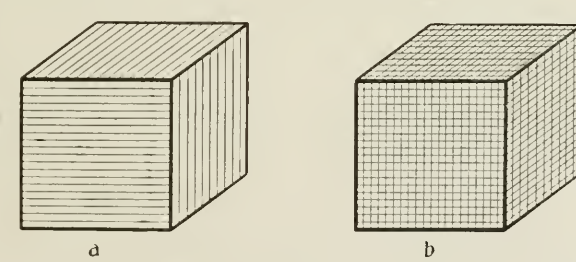


Fig. 176. Streifungen auf Würfeln in der paramorphen und holoedrischen Klasse. (Pyrit = FeS_2 = paramorph) a = paramorph; b = holoedrisch.

sprechen somit der Flächensymmetrie und den gegenseitigen Beziehungen zwischen den Flächen. Sie lassen diese wichtigen Beziehungen erkennen.

Im Prinzip mit der Ätzmethode identisch ist eine Methode, welche bei Vorhandensein gewisser natürlicher Ausbildungsweise oft eine Entscheidung gestattet. Wir haben bereits bei der Erwähnung der Vizinalflächen auf die sogenannte Kombinationsstreifung hingewiesen. Findet Vizinalflächenbildung parallel einer Zone statt, so wird sie natürlich auch parallel den damit gleichwertigen Zonen auftreten. Die Kombinationsstreifung einer Fläche steht daher mit der Flächensymmetrie ebenfalls in Übereinstimmung. Siehe Fig. 176.

Tabelle 12. Die Flächenformen (gleichwertigen

Kristal-klasse	Flächenformen ohne Freiheitsgrad (Senkrecht auf Achsen)
C_1	— — —
C_i	— — —
C_s	— — —
C_2	1 = Pedion = (C_2); 1 = Pedion = (C_2)
C_{2h}	2 = Pinakoid = (C_2)
C_{2v}	1 = Pedion = (C_{2v}); 1 = Pedion = (C_{2v})
V	2 = Pinakoid = (C_2); 2 = Pinakoid = (C_2); 2 = Pinakoid = (C_2)
V_h	2 = Pinakoid = (C_{2v}); 2 = Pinakoid = (C_{2v}); 2 = Pinakoid = (C_{2v})
C_3	1 = Pedion = (C_3); 1 = Pedion = (C_3)
C_{3i}	2 = Pinakoid = (C_3)
C_{3v}	1 = Pedion = (C_{3v}); 1 = Pedion = (C_{3v})
D_3	2 = Pinakoid = (C_3); 3 = Trig. Prisma = (C_2); 3 = Trig. Prisma = (C_2)
D_{3d}	2 = Pinakoid = (C_{3v}); 6 = Hexag. Prisma = (C_2)
C_{3h}	2 = Pinakoid = (C_3)
D_{3h}	2 = Pinakoid = (C_{3v}); 3 = Trig. Prisma = (C_{2v}); 3 = Trig. Prisma = (C_{2v})
C_6	1 = Pedion = (C_6): 1 = Pedion = (C_6)
C_{6h}	2 = Pinakoid = (C_6)
C_{6v}	1 = Pedion = (C_{6v}); 1 = Pedion = (C_{6v})
D_6	2 = Pinakoid = (C_6); 6 = Hexag. Prisma = (C_2); 6 = Hexag. Prisma = (C_2)
D_{6h}	2 = Pinakoid = (C_{6v}); 6 = Hexag. Prisma = (C_{2v}); 6 = Hexag. Prisma = (C_{2v})
C_4	1 = Pedion = (C_4); 1 = Pedion = (C_4)
C_{4h}	2 = Pinakoid = (C_4)
C_{4v}	1 = Pedion = (C_{4v}); 1 = Pedion = (C_{4v})
D_4	2 = Pinakoid = (C_4); 4 = Tetrag. Prima = (C_2); 4 = Tetrag. Prisma = (C_2)
D_{4h}	2 = Pinakoid = (C_{4v}); 4 = Tetrag. Prisma = (C_{2v}); 4 = Tetrag. Prisma = (C_{2v})
S_4	2 = Pinakoid = (C_2)
V_d	2 = Pinakoid = (C_{2v}); 4 = Tetrag. Prisma = (C_2)
T	6 = Hexaeder = (C_2); 4 = Tetraeder = (C_3); 4 = Tetraeder = (C_3)
T_h	6 = Hexaeder = (C_{2v}); 8 = Oktaeder = (C_3)
T_d	6 = Hexaeder = (C_{2v}); 4 = Tetraeder = (C_{3v}); 4 = Tetraeder = (C_{3v})
O	6 = Hexaeder = (C_4); 8 = Oktaeder = (C_3); 12 = Rhombendodekaeder = (C_2)
O_h	6 = Hexaeder = (C_{4v}); 8 = Oktaeder = (C_{3v}); 12 = Rhombendodekaeder = (C_{2v})

Flächenkomplexe) in den 32 Kristallklassen

Flächenformen mit einem Freiheitsgrad (Senkrecht auf Symmetrieebenen allein)	Flächenformen mit mehreren Freiheitsgraden (Allgemeinste Lagen ohne Flächensymmetrie)
— — —	1 = Pedion
— — —	2 = Pinakoid
1 = Pedion = (C_s)	2 = Doma — Pinakoid
— — —	2 = Sphenoid — Pinakoid
2 = Pinakoid = (C_s)	4 = Monoklin. Prisma
2 = Doma — Pinakoid = (C_s)	4 = Rhombische Pyramide — Prisma
— — —	4 = Rhombisches Bisphenoid — Prisma
4 = Rhomb. Prisma = (C_s)	8 = Rhombische Bipyramide
— — —	3 = Trigonale Pyramide — Prisma
— — —	6 = Rhomboeder — Hexag. Prisma
3 = Trig. Pyramide — trig. Prisma = (C_s)	6 = Ditrig. Pyramide — ditrig. Prisma — hexag. Pyramide — hexag. Prisma
— — —	6 = Trig. Trapezoeder — trig. Bipyramide — Rhomboeder — ditrig. und hexag. Prisma
6 = Rhomboeder — hexag. Prisma = (C_s)	12 = Ditrig. Skalenoeder — hexag. Bipyramide — dihexag. Prisma
3 = Trig. Prisma = C_s	6 = Trig. Bipyramide
6 = Ditrig. Prisma — hexag. Prisma = (C_s); 6 = Trig. Bipyramide = C_s	12 = Ditrig. Bipyramide — hexag. Bipyramide
— — —	6 = Hexag. Pyramide — hexag. Prisma
6 = Hexag. Prisma = (C_s)	12 = Hexag. Bipyramide
6 = Hexag. Pyramide — hexag. Prisma = (C_s)	12 = Dihexag. Pyramide — dihexag. Prisma
— — —	12 = Hexag. Trapezoeder — hexag. Bipyramide — dihexag. Prisma
12 = Dihexag. Prisma = (C_s); 12 = Hexag. Bipyramide = (C_s)	24 = Dihexag. Bipyramide
— — —	4 = Tetrag. Pyramide — Prisma
4 = Tetrag. Prisma = (C_s)	8 = Tetrag. Bipyramide
4 = Tetrag. Pyramide — Prisma = (C_s)	8 = Ditetrag. Pyramide — ditetrag. Prisma
— — —	8 = Tetrag. Trapezoeder — ditetrag. Prisma — tetrag. Bipyramide
8 = Ditetrag. Prisma = (C_s); 8 = Tetrag. Bipyramide = (C_s)	16 = Ditetrag. Bipyramide
— — —	4 = Tetrag. Bisphenoid — Prisma
4 = Tetrag. Bisphenoid — Prisma = (C_s)	8 = Tetrag. Skalenoeder — ditetrag. Prisma — tetrag. Bipyramide
— — —	12 = Zweierlei Pentagondodekaeder — Triakistetraeder — Deltoiddodekaeder — Rhombendodekaeder
12 = Pentagondodekaeder — Rhombendodekaeder = (C_s)	24 = Dyakisdodekaeder — Ikositetraeder — Triakisoktaeder
12 = Triakistetraeder — Deltoiddodekaeder — Rhombendodekaeder = (C_s)	24 = Hexakistetraeder — Tetrakishexaeder
— — —	24 = Pentagonikositetraeder — Tetrakishexaeder — Triakisoktaeder — Ikositetraeder
24 = Tetrakishexaeder = (C_s); 24 = Ikositetraeder = (C_s); 24 = Triakisoktaeder = (C_s)	48 = Hexakisoktaeder

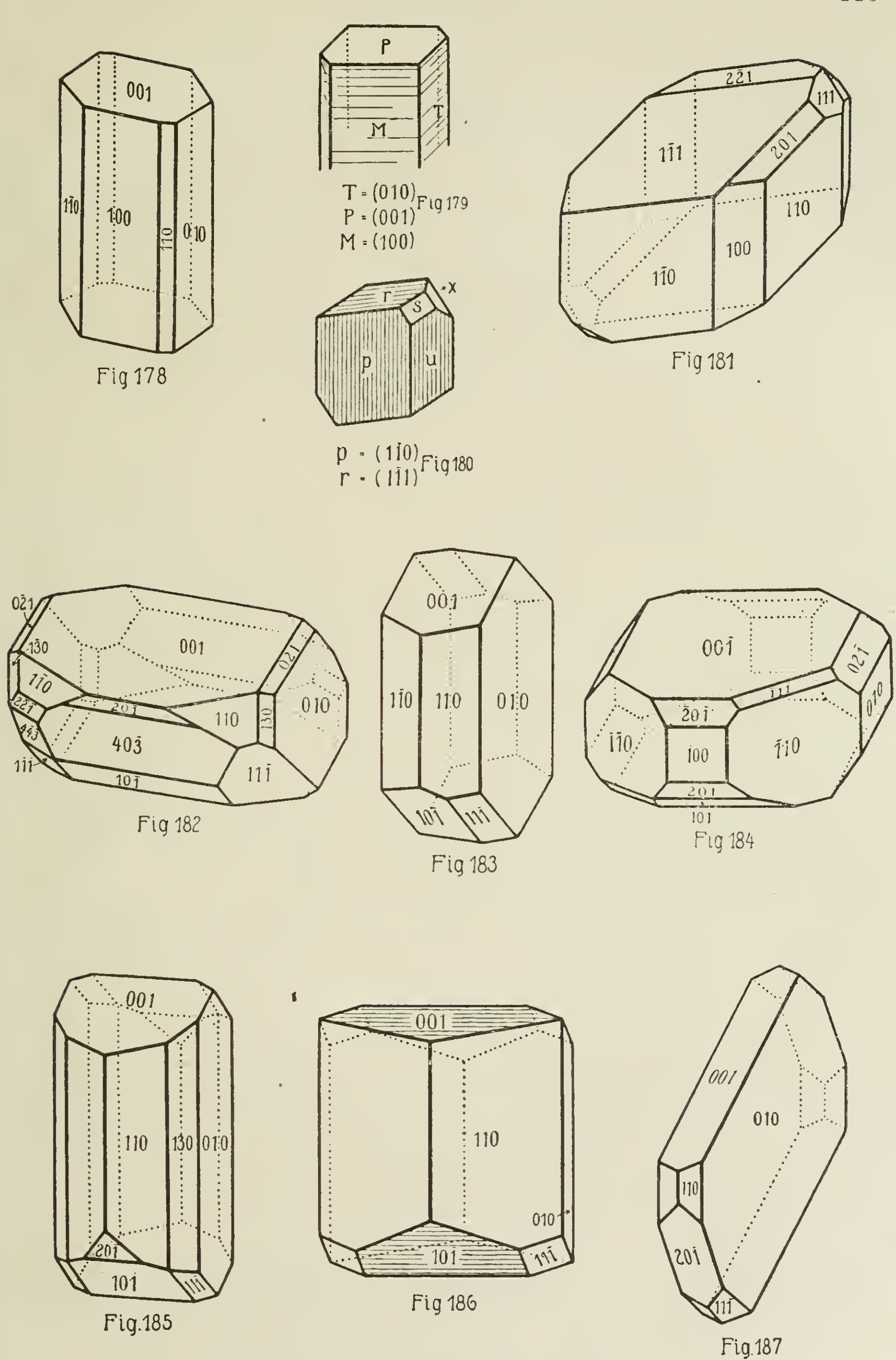
Überhaupt werden alle Flächen einer Form physikalisch und chemisch sich gleich verhalten, während Flächen ungleicher Formen deutliche Unterschiede aufweisen können. Das trifft auch manchmal für Flächen korrelater Formen zu, indem die einen Flächen rauh, die anderen glatt, die einen glänzend, die anderen matt sind. Dann ist ihre Ungleichwertigkeit auf den ersten Blick erkenntlich.

Die Flächensymmetrie ist die Symmetrie einer trigonal, hexagonal oder tetragonal tetartoedrischen oder hemimorphen Klasse, einer rhombisch- oder monoklin-hemimorphen oder monoklin-hemiedrischen Klasse.

Steht die Fläche auf einer Drehungsachse senkrecht, die zugleich Schnittlinie von Spiegelebenen sein kann, so ist die Form in ihrer Lage genau bestimmt. Alle benachbarten Formen besitzen als n-Flächner höheres n, denn während Punkte bezw. Flächen, die auf Symmetrieelementen liegen, bei der Ausführung von Deckoperationen in sich selbst übergeführt werden, treten die übrigen in neuen Lagen auf (s. Seite 69). Derartige Formen wollen wir Formen ohne Freiheitsgrad nennen. Die Form ist eine Grenzform. Die Flächensymmetrie wird dann als digyrisch (C_2), trigyrisch (C_3), hexagyrisch (C_6), tetragyrisch (C_4) oder disymmetrisch (C_{2v}), trisymmetrisch (C_{3v}), hexasymmetrisch (C_{6v}), tetrasymmetrisch (C_{4v}) bezeichnet.

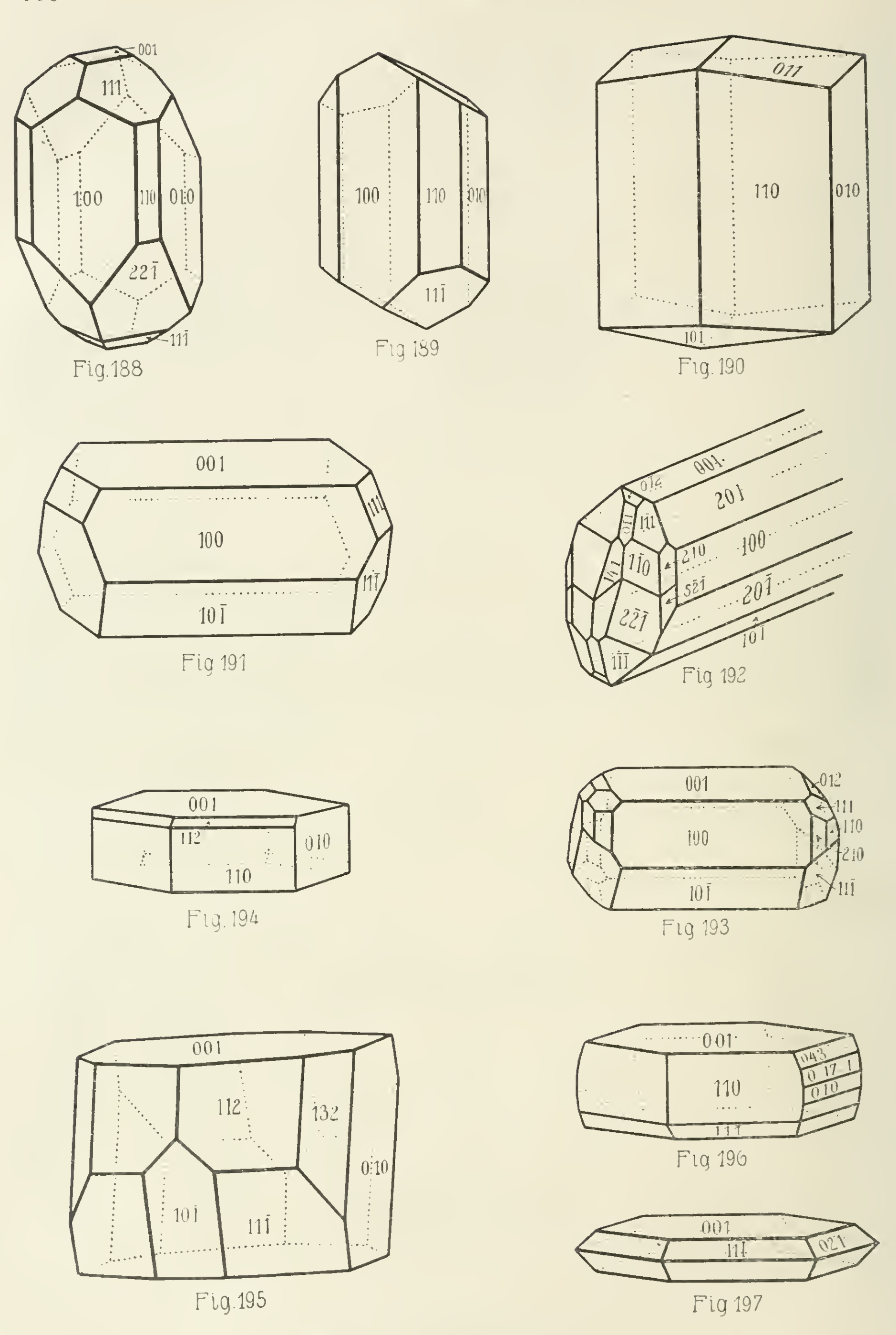
Stehen die Flächen einer Form nur auf einer Spiegelebene senkrecht, so sind sie monosymmetrisch (C_s). Formen mit der gleichen Zahl von n-Flächen treten in diesem Falle in der gleichen Zone der Normalen zur Spiegelebene auf, wenn von eventuell vorhandenen Grenzformen abgesehen wird. Der Lage kommt, wie man sagt, ein Freiheitsgrad zu. Es können dann durch spezielle Lage zu den Koordinatenachsen die Formen ihre Gestalt ändern ohne Änderung der Flächensymmetrie. Eine vieldeutige Form dieser speziellen Art ist eine Übergangsform. Steht die Fläche auf keinem Symmetrieelement senkrecht, so ist sie asymmetrisch. Auch hier können neben der allgemeinsten Form infolge spezieller Beziehung zum Koordinatenkreuz Spezialformen gebildet werden, die als Übergangsformen gedeutet werden müssen.

Die Tabelle 12 auf Seite 112 und 113 faßt nun die gesamten Resultate der Formenlehre übersichtlich zusammen. Es ist für jede Klasse angegeben, welche Formen darin auftreten, welches ihre Flächensymmetrien sind, ob die Spezialform eine Grenzform (ohne Freiheitsgrad) oder eine Übergangsform (ein oder mehrere Freiheitsgrade) ist. Die Zahlen geben an, wie viele Flächen eine Form aufweist (das n der n-Flächner). Die Tabelle gestattet zu erkennen, ob und wie eine Entscheidung über die Klassenzugehörigkeit vieldeutiger Formen möglich ist. Manchmal kann die Flächensymmetrie das gleiche Symbol besitzen, die Lage der Spiegelebenen aber eine andere sein, man muß dann noch auf die Darstellung der Symmetrieverhältnisse der einelnen Kristallklassen zurückgreifen.



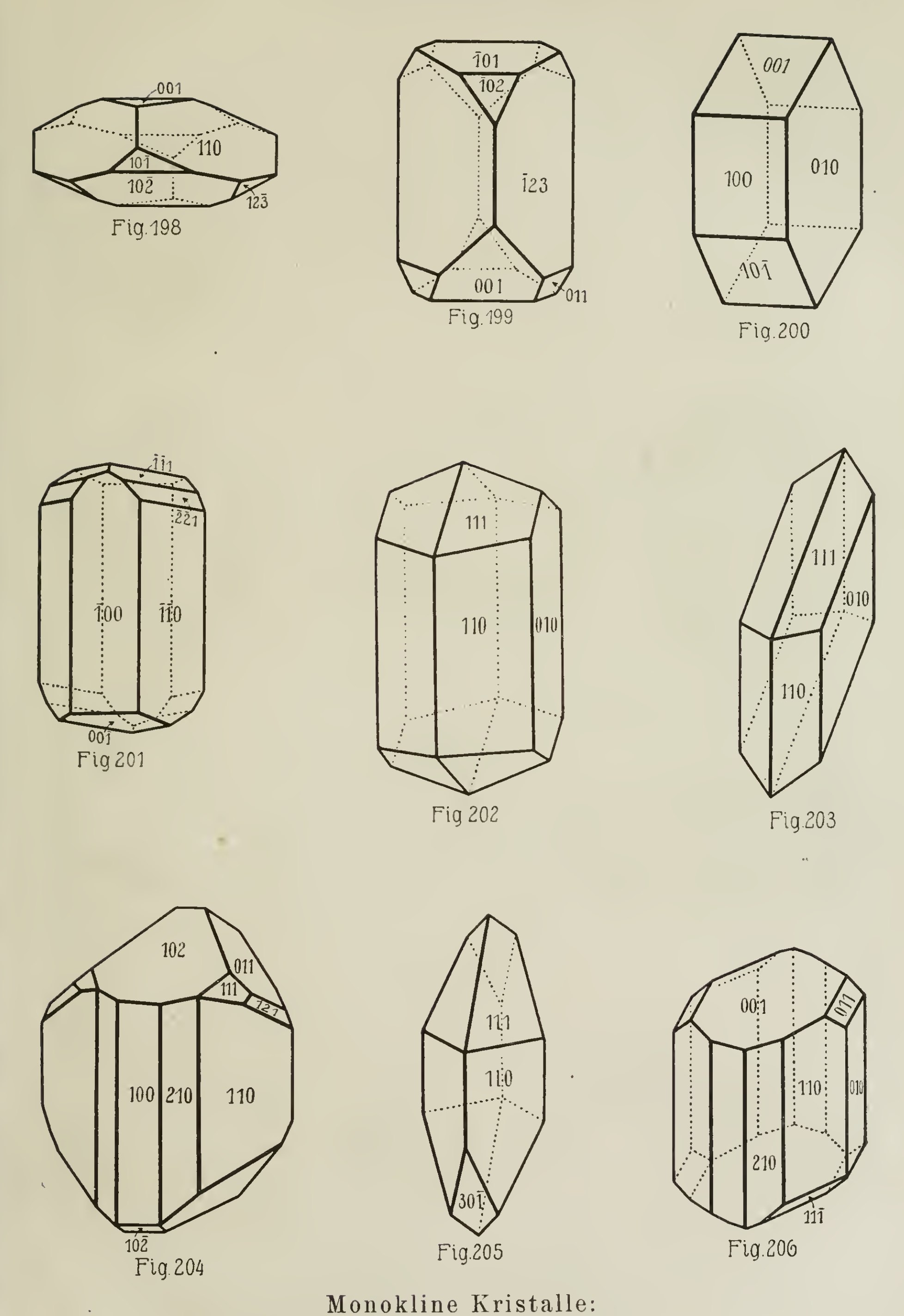
Trikline und monokline Kristalle:

Disthen (Fig. 178, 179), Axinit (Fig. 180—181), Albit (Fig. 182—183), Anorthit (Fig. 184), Orthoklas (Kalifeldspat, Fig. 185—187).



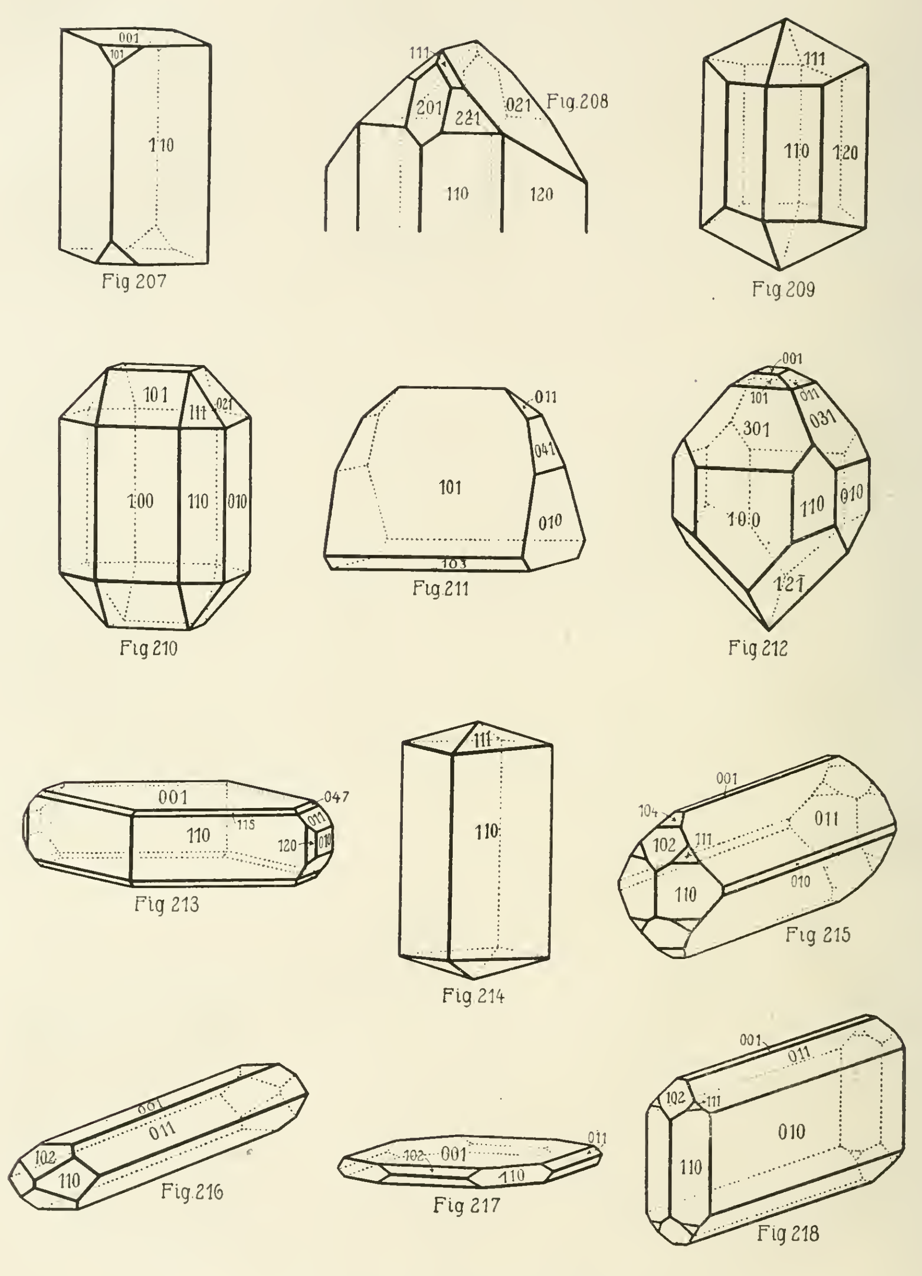
Monokline Kristalle:

Diopsid (Fig. 188), Augit (Fig. 189), Hornblende (Fig. 190), Epidot (Fig. 191—193), Biotit (Fig. 194 u. 195), Muskowit (Fig. 196), Covellin (Fig. 197).



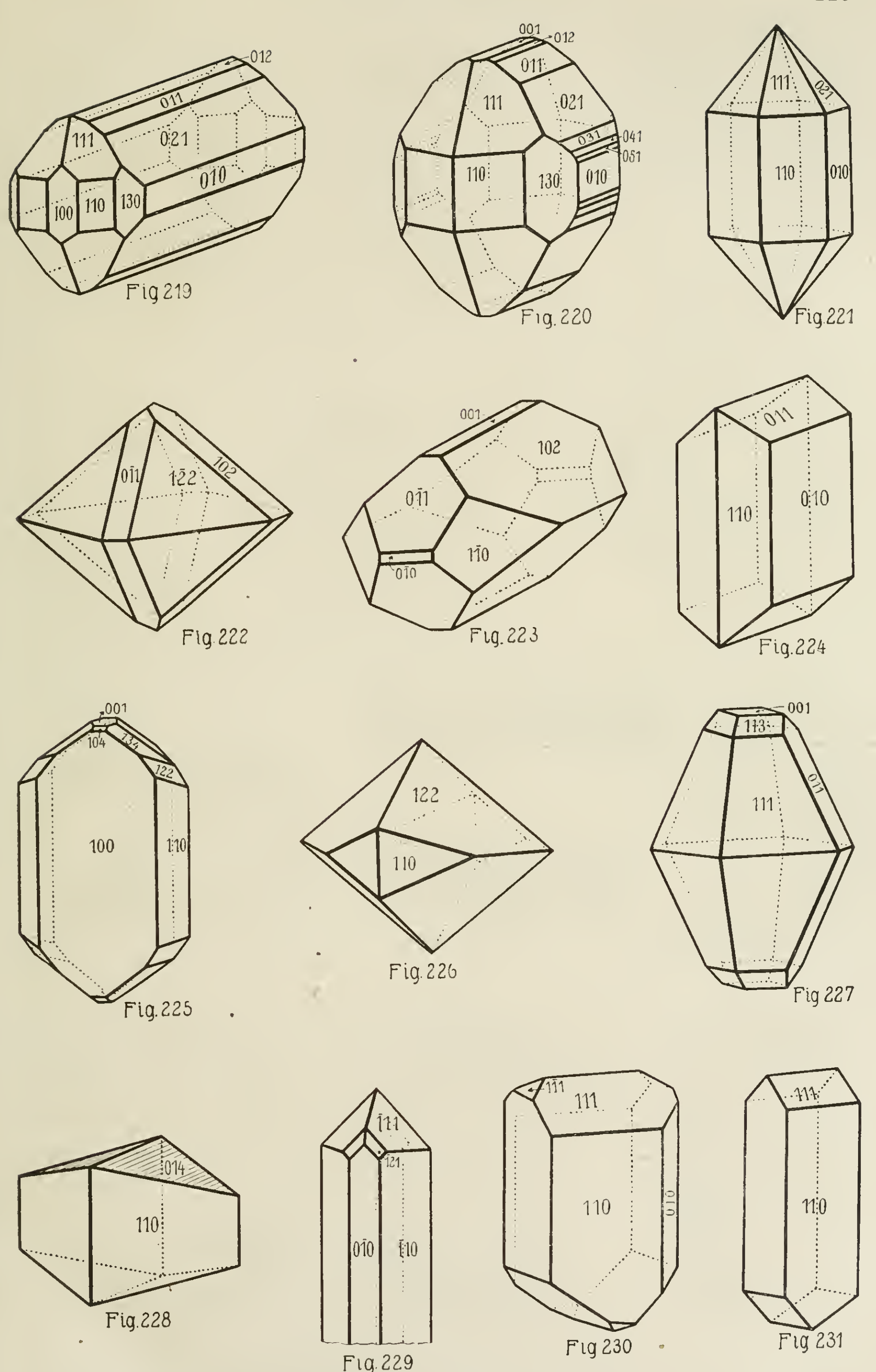
Monokline Kristalle:

Titanit (Fig. 198, 199), Heulandit (Fig. 200), Borax (Fig. 201), Gips (Fig. 202, 203), Wolframit (Fig. 204), Krokoit (Fig. 205), Realgar (Fig. 206).



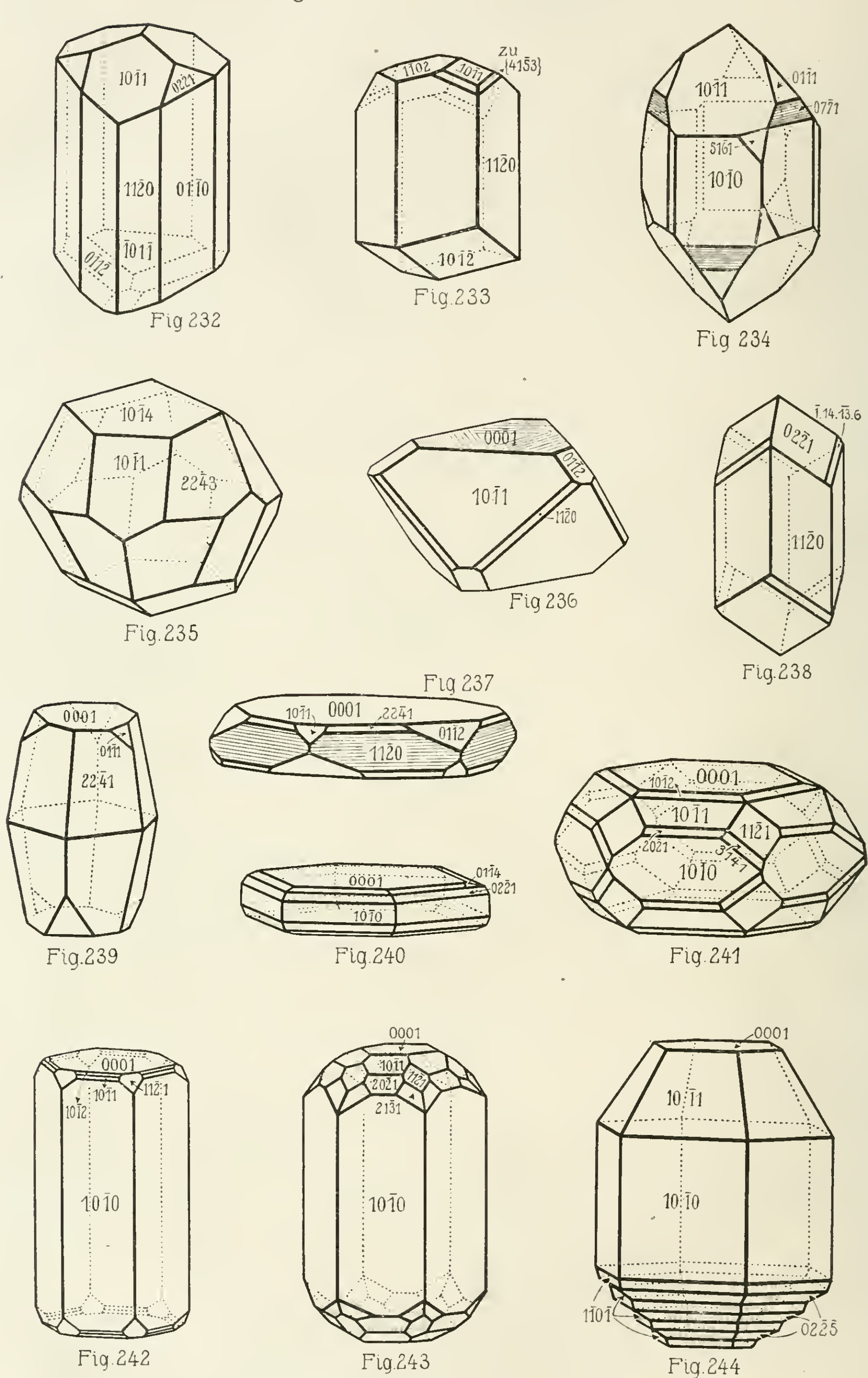
Rhombische Kristalle:

Andalusit (Fig. 207), Topas (Fig. 208, 209), Olivin (Fig. 210), Struvit (Fig. 211), Kieselzinkerz (Fig. 212), Natrolith (Fig. 214), Baryt (Fig. 213, 215—218).



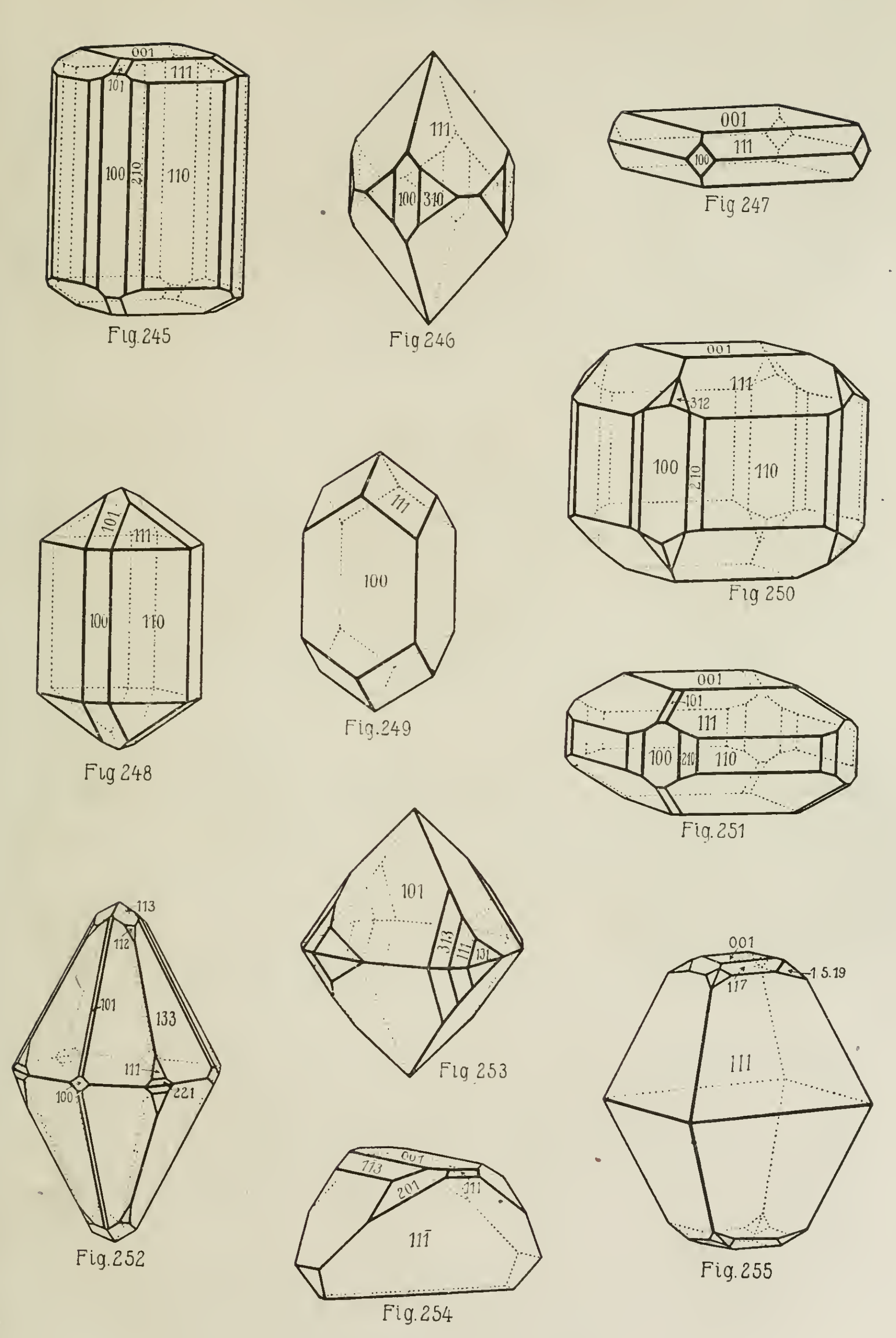
Rhombische Kristalle:

Cerussit (Fig. 219—221), Anglesit (Fig. 222, 223), Aragonit (Fig. 224), Brookit (Fig. 225, 226), Schwefel (Fig. 227), Arsenkies (Fig. 228), Antimonit (Fig. 229), Bittersalz (Fig. 230, 231).



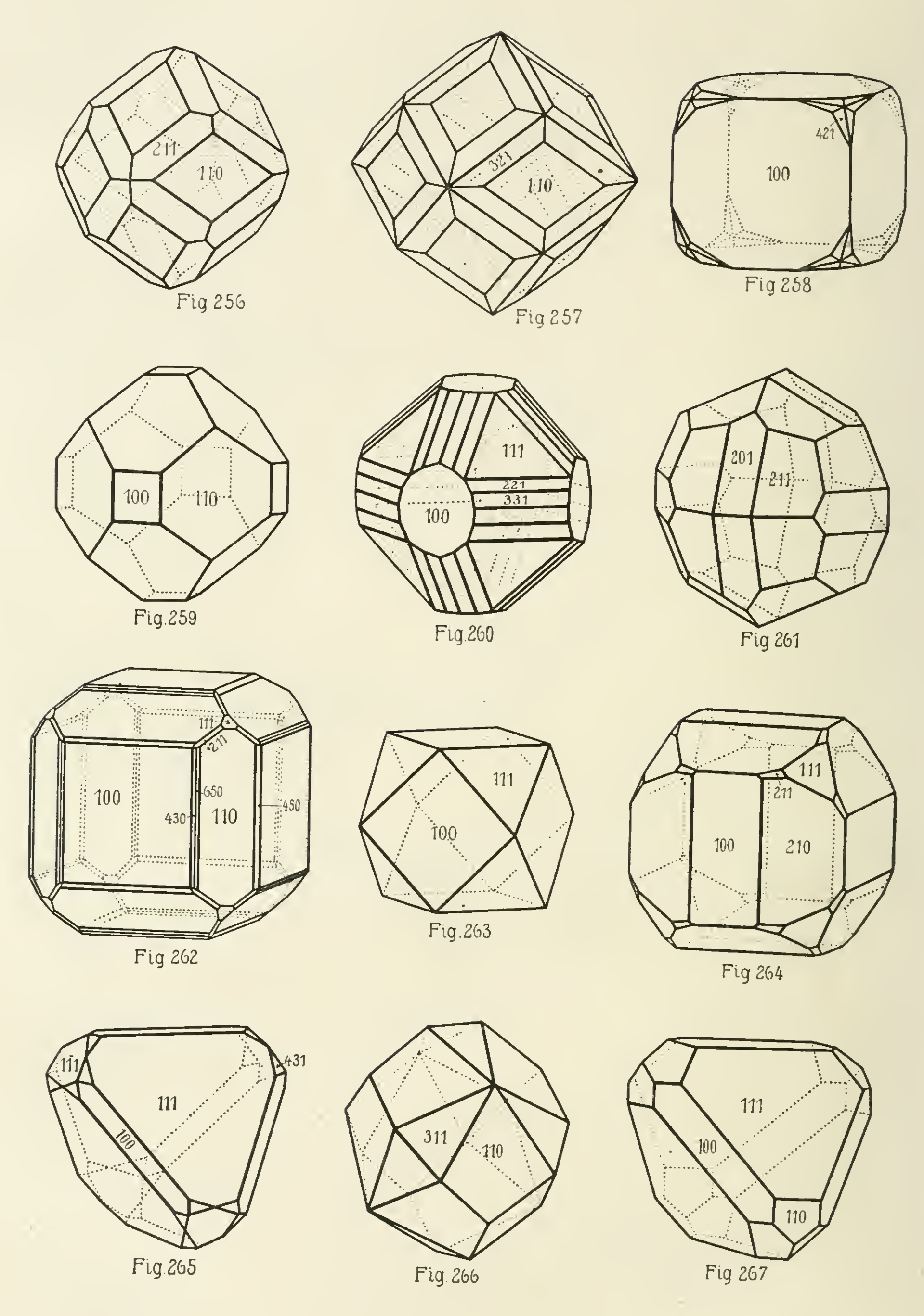
Rhomboedrische und hexagonale Kristalle:

Turmalin (Fig. 232), Pyrargyrit (Fig. 233), Quarz (Fig. 234), Hämatit (Fig. 235—237), Dioptas (Fig. 238), Korund (Fig. 239). Magnetkies (Fig. 240), Apatit (Fig. 241—242), Beryll (Fig. 243), Wurtzit (Fig. 244).



Tetragonale Kristalle:

Apophyllit (Fig. 246, 247), Vesuvian (Fig. 245, 250, 251), Zinnstein (Fig. 248), Zirkon (Fig. 249), Anatas (Fig. 252, 255), Scheelit (Fig. 253), Kupferkies (Fig. 254).



Kubische Kristalle:

Granat (Fig. 256, 257), Fluorit (Fig. 258), Bleiglanz (Fig. 259, 260), Pyrit (Fig. 261—264), Zinkblende (Fig. 265, 266), Fahlerz (Fig. 267).

Legende zu den Figuren 178—267

Seite 115: Triklin sind:

Disthen (Cyanit) = $[SiO_5]Al_2$; a : b : c = 0,89938 : 1 : 0,70896;
$\alpha = 90^\circ 5\frac{1}{2}'$; $\beta = 101^\circ 2'$; $\gamma = 105^\circ 44\frac{1}{2}'$.

Axinit = $[SiO_4]_{4\,(Ca,\,Mg)_3H}^{Al_2B}$; a : b : c = 0,49211 : 1 : 0,4797;
$\alpha = 82^\circ 54'$; $\beta = 91^\circ 52'$; $\gamma = 131^\circ 32'$.

Albit (Natronfeldspat) = $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]_{Na}^{Al}$; a : b : c = 0,6335 : 1 : 0,5577;
$\alpha = 94^\circ 3'$; $\beta = 116^\circ 29'$; $\gamma = 88^\circ 9'$.

Fig. 182 = Periklintracht; Fig. 183 = gewöhnliche Albittracht.

Anorthit (Kalkfeldspat) = $[SiO_6 \cdot SiO_2]_{Ca}^{Al_2}$; a : b : c = 0,6347 : 1 : 0,5501;
$\alpha = 93^\circ 13'$; $\beta = 115^\circ 55'$; $\gamma = 91^\circ 19'$.

b nach links geneigt gezeichnet.

Monoklin ist:

Orthoklas (Kalifeldspat) = $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]_K^{Al}$; a : b : c = 0,6586 : 1 : 0,5538;
$\beta = 116^\circ 7'$.

Fig. 185 = gewöhnliche Orthoklastracht; Fig. 186 = Adulartracht;
Fig. 187 = Sanidintracht.

Seite 116:

Diopsid = $[SiO_4 \cdot SiO_2]CaMg$; a : b : c = 1,0921 : 1 : 0,5893; $\beta = 105^\circ 49'$.

Gewöhnlicher Augit (ähnlich Diopsid, Al-haltig) auch Pyroxen genannt.

Hornblende = Amphibol $[SiO_4 \cdot SiO_2]R_2^{II}$ oft Al-haltig;
a : b : c = 0,53 : 1 : 0,29; $\beta = 104^\circ 58'$.

Epidot = $\left[SiO_4\right]_{3\,Ca_2}^{Al_2,\ FeOH}$; a : b : c = 1,5787 : 1 : 1,8036; $\beta = 115^\circ 24'$.

Biotit = $[SiO_4]_3{}_{KH_2}^{Al_3}$ mit $[SiO_4]_3(Fe, Mg)_6$; a : b : c = 0,577 : 1 : 3,274; β = nahe 90°.

Muskowit = $[SiO_4]_3{}_{KH_2}^{Al_3}$; a : b : c = 0,577 : 1 : 3,3128; $\beta = 89^\circ 54'$.

Covellin (Kupferindig) CuS; nach Stevanovič monoklin, pseudohexagonal wie die Glimmer mit a : b : c = 0,5746 : 1 : 0,6168; $\beta = 90^\circ 46'$.

Seite 117:

Titanit (Sphen) = $[SiO_5]_{Ca}^{Ti}$; a : b : c = 0,4272 : 1 : 0,6575; $\beta = 94^\circ 38'$;
in Fig. 199 (Briefkouvertform) ungefähr von oben gesehen gezeichnet.

Heulandit (Blätterzeolith) = $[SiO_6 \cdot 5SiO_2]_{Ca}^{Al_2} \cdot 5H_2O$;
a : b : c = 0,4035 : 1 : 0,4293; $\beta = 91^\circ 26'$.

Borax (Tinkal) $2[B_2O_6]NaH_5 \cdot 5H_2O$; a : b : c = 1,0995 : 1 : 0,5632; $\beta = 106^\circ 35'$;
um die c-Achse um 180° gedreht gezeichnet.

Gips = $[SO_4]Ca \cdot 2H_2O$; a : b : c = 0,68994 : 1 : 0,4124; $\beta = 99^\circ 18'$.

Wolframit = $[WO_4](Fe, Mn)$; a : b : c = 0,8300 : 1 : 0,8678; $\beta = 90^\circ 38'$.

Krokoit (Rotbleierz) = $[CrO_4]Pb$; a : b : c = 0,96034 : 1 : 0,91586; $\beta = 102^\circ 27'$.

Realgar (Rauschgelb) = AsS; a : b : c = 1,4403 : 1 : 0,9729; $\beta = 113^\circ 55'$.

Seite 118:

Andalusit = $[SiO_5]Al_2$; a : b : c = 0,9861 : 1 : 0,7024; oft auch a- und b-Achse vertauscht.

Topas = $[SiO_4F_2]Al_2$; a : b : c = 0,5285 : 1 : 0,4770.

Olivin = $[SiO_4](Mg, Fe)_2$; a : b : c = 0,46 : 1 : 0,58.

Struvit (rh. hemimorph) = $[PO_4]_{NH_4}^{Mg} \cdot 6H_2O$; a : b : c = 0,566 : 1 : 0,912.

Kieselzinkerz (Hemimorphit) (rh. hemimorph) = $[SiO_5]_{H_2}^{Zn_2}$;
a : b : c = 0,7834 : 1 : 0,4778.

Natrolith (Faser-Nadelzeolith) = $\left[SiO_6 \cdot 2SiO_2\right]^{Al_2}_{Na_2} \cdot 2H_2O$;
a : b : c = 0,9785 : 1 : 0,3536.

Baryt (Schwerspat) = $[SO_4]Ba$; a : b : c = 0,8152 : 1 : 1,3136; wird oft auch so aufgestellt, daß (001) zu (010) wird.

Seite 119:

Cerussit (Weißbleierz) = $[CO_3]Pb$; a : b : c = 0,6100 : 1 : 0,7230.
Anglesit = $[SO_4]Pb$; a : b : c = 0,7852 : 1 : 1,2894.
(Gezeichnet nach einer Aufstellung mit vertauschten a- und b-Achsen die Flächenbenennung nach obigem Achsenverhältnis)
Aragonit = $[CO_3]Ca$; a : b : c = 0,6224 : 1 : 0,7206.
Brookit = TiO_2; a : b : c = 0,8416 : 1 : 0,9444.
Fig. 226 sogenannte Arkansittracht.
Schwefel = S; a : b : c = 0,8130 : 1 : 1,9037.
Arsenkies (Mispickel, Arsenopyrit) = $[AsS]Fe$; a : b : c = 0,6773 : 1 : 1,1882.
Antimonit (Antimonglanz, Grauspießglanz) = Sb_2S_3; a : b : c = 0,9926 : 1 : 1,0179.
(In der Zeichnung $(0\bar{1}0)$ nach vorn gedreht.)
Bittersalz (Epsomit) (rhombisch hemiedrisch) = $[SO_4]Mg \cdot 7H_2O$;
a : b : c = 0,9902 : 1 : 0,5709.

Seite 120:

Turmalin (rhomboedrisch hemimorph) = kompliziertes Borsilikat; a : c = 1 : 0,4476.
Pyrargyrit (Rotgiltigerz) (rhomboedrisch hemimorph) = $[SbS_3]Ag_3$; a : c = 1 : 0,7892.
Quarz (rhomboedrisch enantiomorph) = SiO_2; a : c = 1 : 1,09997.
Hämatit (Eisenglanz) (rhomboedrisch holoedrisch) = Fe_2O_3; a : c = 1 : 1,3653.
Korund (rhomboedrisch holoedrisch) = Al_2O_3; a : c = 1 : 1,363.
Dioptas (rhomboedrisch paramorph) = $\left[SiO_4\right]^{Cu}_{H_2}$; a : c = 1 : 0,5342.
Magnetkies (hexagonal) = FeS + nS; a : c = 1 : 1,8251.
Apatit (hexagonal paramorph) = $[PO_4]_2Ca_3 \cdot \frac{1}{3}CaF_2$; a : c = 1 : 0,7346.
Beryll (hexagonal holoedrisch) = $\left[SiO_4 \cdot SiO_2\right]_3{}^{Al_2}_{Be_3}$; a : c = 1 : 0,4989.
Wurtzit (Schalenblende) (hexagonal hemimorph) = ZnS; a : c = 1 : 1,6354.

Seite 121:

Apophyllit (tetragonal holoedrisch) = $\left[SiO_6 \cdot 3SiO_2\right]^{Ca_2}_{(K,H)_4} \cdot 2\frac{1}{4}H_2O$;
a : c = 1 : 1,2515.
Vesuvian (tetragonal holoedrisch) = $\left[SiO_4\right]_5 \begin{matrix}Al_2\\Al(OH)\\Ca_6\end{matrix}$, oft Cl-haltig;
a : c = 1 : 0,535 bis 1 : 0,5372.
Zinnstein (Kassiterit) (tetragonal holoedrisch) = SnO_2; a : c = 1 : 0,67232.
Zirkon (tetragonal holoedrisch) = $ZrSiO_4$; a : c = 1 : 0,640373.
Rutil (tetragonal holoedrisch) = TiO_2; a : c = 1 : 0,6441.
Anatas (tetragonal holoedrisch) = TiO_2; a : c = 1 : 1,7771.
Scheelit (tetragonal paramorph) = $[WO_4]Ca$; a : c = 1 : 1,5356.
Kupferkies (Chalkopyrit) (tetragonal hemiedrisch II. Art) = $[Fe_2S_4]Cu_2$;
a : c = 1 : 0,98525.

Seite 122:

Granat (kubisch holoedrisch) = $\left[SiO_4\right]_3 \begin{matrix}R_2^{III}\\R_3^{II}\end{matrix}$.
Fluorit (Flußspat) (kubisch holoedrisch) = CaF_2.
Bleiglanz (kubisch holoedrisch) = PbS.
Pyrit (Eisenkies, Schwefelkies) (kubisch paramorph) = $[S_2]Fe$.
Zinkblende (Sphalerit) (kubisch hemimorph) = ZnS.
Fahlerz (Tetraedrit) (kubisch hemimorph) = Sulfoantimonit oder -arsenit von komplizierter Zusammensetzung.

Die äußeren Gestalten der Kristalle stellen meistens Kombinationen verschiedener Formen dar. Auf den Seiten 115—124 sind nach Klassen geordnet einige häufige Kombinationen wichtiger Mineralien zusammengestellt. Je eine Fläche einer Form ist bezeichnet, das Achsenverhältnis, das über die Wahl der Einheitsfläche Aufschluß gibt, ist angegeben. Man wird an jeder Kombination die für die Klasse charakteristischen Symmetrieelemente erkennen können. Über das Problem der verschiedenen Trachten (Ausbildungsweisen) ein und derselben Kristallart wird man unter Wachstumsvorgänge im Kapitel Kristallchemie näheres finden.

10. Die Gitterkomplexe

Die auf das Diskontinuum bezogenen Verhältnisse sind naturgemäß den bei der Kontinuumsbetrachtung gefundenen vollkommen analog. Ist bei den letzteren die Fläche das Grundelement jeglicher Betrachtung, so ist es bei der Strukturbestimmung der Punkt als wirklicher oder möglicher Sitz eines Massenteilchens. Liegt der Punkt auf keinem der Symmetrieelemente des Raumsystems, so wird er durch alle voneinander unabhängigen Deckoperationen in neue Lagen übergeführt. Es sind dann mit einer Identitätsschar von Punkten andere symmetrisch dazu stehende Identitätsscharen gleichwertig.

In einem einfach primitiven Elementarparallelepiped tritt ein solcher Punkt n-mal auf, wenn n die Zahl der Flächen einer allgemeinsten Flächenform der betreffenden Klasse ist. (Siehe Tabelle 9 auf Seite 69.) Ist das Elementarparallelepiped t-fach primitiv, so tritt der Punkt t · n-mal auf.

Die Koordinaten der gleichwertigen Punkte in einer bestimmten Klasse treten in der gleichen Vorzeichen- und Vertauschungskombination auf, wie die Indizes der gleichwertigen Flächen der betreffenden Kristallklasse. Nur unterscheiden sich jetzt die einzelnen Raumsysteme voneinander durch sogenannte Zusatzgrößen; sie entsprechen Gleitkomponenten, Schraubungskomponenten oder, da nicht mehr alle Symmetrieelemente durch den gleichen Punkt gehen, einfachen Parallelverschiebungen.

Ist beispielsweise $c = [001]_{00}$ eine digonale Drehungsachse, so gehört zu jedem Punkt $[\![m\,n\,p]\!]$ ein Punkt $[\![\bar{m}\,\bar{n}\,p]\!]$, ist aber c digonale Schraubenachse, so gehört zu $[\![m\,n\,p]\!]$ ein Punkt $[\![\bar{m}, \bar{n}, p + \frac{1}{2}]\!]$.

Ist $(010)_0$ Spiegelebene, so gehört zu $[\![m\,n\,p]\!]$ ein Punkt $[\![m\,\bar{n}\,p]\!]$. Ist es Gleitspiegelebene mit einer Gleitkomponente $\frac{a}{2}$, so sind $[\![m\,n\,p]\!]$ und $[\![m + \frac{1}{2}, \bar{n}\,p]\!]$ miteinander gleichwertig.

Ist nicht $(010)_0$ Spiegelebene, sondern $(010)_{\frac{1}{4}}$, so gehört zu $[\![m\,n\,p]\!]$ $[\![m\,\bar{n} + \frac{1}{2}, p]\!]$ usw.

Die angegebenen Beispiele lassen, was selbstverständlich ist, erkennen, daß ein Punkt, der auf einer Schraubenachse oder Gleitspiegelebene liegt, durch deren Deckoperationen nicht in sich selbst, sondern in neue (nämlich die um die Schraubungs- oder Gleitkomponente verschobenen) Lagen übergeführt wird.

Der Sitz auf derartigen zusammengesetzten Symmetrieelementen beeinflußt somit die Zahl der zusammengehörigen Punkte eines gleichwertigen Punkt- oder Gitterkomplexes nicht. Liegt aber der Punkt auf einer Spiegelebene, auf einer Drehungsachse, im Schnittpunkt von Drehspiegelachse mit Drehspiegelebene oder in Schnittpunkten mehrerer derartiger Symmetrieelemente, so wird er durch deren Deckoperationen in sich selbst übergeführt. Er tritt nur noch in der Zahl eines Bruchteils von n beziehungsweise t · n im Elementarparallelepiped auf. Der Lage kommt aber dann eine gewisse Symmetriebedingung zu (wie der Fläche, die auf Symmetrieelementen senkrecht steht, die Flächensymmetrie). Hat der Schwerpunkt eines Massenteilchens oder eines Atomkomplexes derartig ausgezeichnete Lagen, so müssen Massenteilchen oder Komplexe selbst so gebaut sein, daß die durch den Schwerpunkt gehenden Symmetrieelemente ihnen zukommen, sonst wären ja die entsprechenden Operationen keine Deckoperationen mehr. Die resultierende Symmetrie des Massenteilchenhaufens beruht dann teils auf der Anordnung der Schwerpunkte, teils aber auf der Eigensymmetrie der zu den Schwerpunkten gehörigen Atome oder Atomkomplexe, währenddem die Symmetrie eines Teilchenhaufens mit Teilchen allgemeinster Lage nur auf der Anordnung der Schwerpunkte beruht (bei beliebiger Gestalt der Einzelteilchen).

Es sind das Beziehungen, die für das Problem des Zusammenhanges von Kristallstruktur und Chemismus von fundamentaler Bedeutung sind. Zunächst ergibt sich daraus, daß nicht alle Punkte eines mit Symmetrieelementen ausgestatteten Diskontinuums gleichzählig sind. Sagen wir von einem n-mal im Elementarparallelepiped auftretenden Punkt, er sei n-zählig, so resultiert daraus, daß jedes derartige Raumsystem verschiedenzählige Punktlagen besitzt. Ein Raumsystem enthalte beispielsweise (siehe Fig. 177) ein-, zwei-, vierzählige Punktlagen. In einer einzähligen Punktlage findet sich ein Teilchen A, in einer zweizähligen ein Teilchen B, in einer vierzähligen ein Teilchen C. Dann werden in gleichen Räumen (beispielsweise in der Elementarparallelepipedform) immer auf ein A-Atom 2 B- und 4 C-Atome kommen. Die Verbindung würde die stöchiometrische Beziehung $A B_2 C_4$ aufweisen. Natürlich können auch chemisch gleiche Atome verschiedene gleichwertige oder gar ungleichwertige (und dann auch ungleichzählige) Lagen einnehmen. Dann aber ist zu erwarten, daß, gerade weil die Lagen ungleichwertig sind, auch die Bindungsverhältnisse mit den

anderen Atomen ungleich sind, die beiden Arten des Atomes werden sich konstitutionell verschieden verhalten.

Kommen anderseits Schwerpunktlagen von Atomen oder Atomkomplexen (Jonen, Molekülen, Radikalen, Atomgruppen) bestimmte Eigensymmetrien zu, so werden diese neben der Schwerpunktanordnung (die sie ja ebenfalls beeinflussen) die resultierende Symmetrie bestimmen. Es ist daher zu erwarten, daß zwischen der Symmetrie derartiger Gebilde und der Kristallsymmetrie gewisse Beziehungen herrschen. Auf Einzelheiten wird im Kapitel über Kristallchemie eingegangen werden.

Strukturtheoretisch ist es daher von großer Wichtigkeit zu wissen, wie vielerlei verschiedenzählige Punktlagen ein Raumsystem (pro Elementarparallelepiped) besitzt und welches die Symmetriebedingungen der einzelnen Lagen sind. Dabei wird man zweckmäßig die Punktlagen,

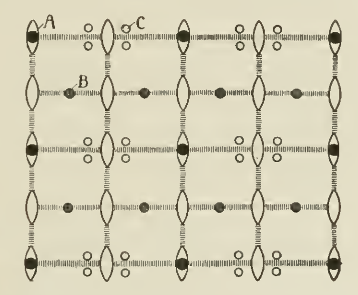


Fig. 177. Verschiedenzählige Punktlagen in einem Raumsystem.

A Im Elementarparallelepiped einzählig (auf Digyre, die Schnittlinie zweier Spiegelebenen ist, liegend). Symmetriebedingung für A somit $= C_{2v}$.

B Im Elementarparallelepiped zweizählig (auf Spiegelebene liegend). Symmetriebedingung somit $= C_s$).

C Im Elementarparallelepiped vierzählig (liegt auf keinem Symmetrieelement, das Massenteilchen kann von beliebiger Gestalt sein).

wie die Flächen, nach ihren Freiheitsgraden einteilen. Ist die n-zählige Lage an ganz bestimmte Punkte gebunden (Symmetriezentren, Schnittpunkte von Symmetrieachsen mit Symmetrieebenen), so daß die Punktlagen ringsherum höhere Zähligkeit besitzen, so ist der Punkt ohne Freiheitsgrad. Nennen wir das von den gleichwertigen Gittern gebildete Gittersystem einen (einfachen) Gitterkomplex, einen n-Punktner (wo n die Zähligkeit ist), so hat dieser Gitterkomplex, sobald a, b und c bekannt sind, genau angebbare Dimensions- und Bindungsverhältnisse.

Punkte, die auf Drehungsachsen liegen, welche zugleich Schnittlinien von Spiegelebenen sein können, führen zu gleichzähligen n-Punktnern, wie auch ihre Lage auf diesen Achsen ist. Ein Freiheitsgrad der Verschiebung kommt ihnen zu. Sie werden nur in einzelnen einfach hemimorphen oder tetartoedrischen Klassen ihre Gestalt bei der Ver-

schiebung behalten, meistens aber diese in Rücksicht auf veränderte Lage zu den übrigen Symmetrieelementen verändern.

Liegt ein Punkt nur auf einer Spiegelebene, so bleiben Zähligkeit und Symmetriebedingung bei Verschiebungen auf dieser Ebene gleich. Man spricht von zwei Freiheitsgraden. Punkte allgemeinster Lage treten in den Räumen zwischen den Symmetrieelementen auf, besitzen somit drei Freiheitsgrade[1]).

Wie die einfachen Flächenformen, können auch einfache Gitterkomplexe mit genau den gleichen Beziehungen zwischen den einzelnen Schwerpunktlagen in verschiedenen Raumsystemen auftreten. Sie sind dann vieldeutig. Ihre Unterschiede sind gegeben in den durch die Schwerpunkte gehenden Symmetrieelementen und deren gegenseitiger Lage, also in den Symmetriebedingungen der Einzellagen.

Eine so einfache Kombination zweier gleichwertiger kubischer Gitterkomplexe, wie sie Kochsalz (siehe Seite 65) darstellt, ist beispielsweise bei gleicher Elementarwürfelwahl nicht weniger als 12deutig. Die Symmetriebedingung beider vierzähligen Punktlagen ist unter sich immer gleich groß. Ist sie T oder C_3, so resultiert eine kubisch tetartoedrische Symmetrie, wobei die Trigyren von C_3 zweierlei verschiedene gegenseitige Lagen zueinander besitzen können. Ist sie T_h oder C_{3i}, so resultiert kubisch paramorphe Symmetrie. Zwei Fälle der Trigyrenlagen von C_{3i} sind auch hier zu unterscheiden. Ist sie T_d oder C_{3v}, so wird die Symmetrie die der kubisch hemimorphen Klasse. O oder D_3 bedingen kubisch enantiomorphe Symmetrie, O_h oder D_{3d} endlich die kubisch holoedrische Klasse.

Nehmen wir an, die Atome Na und Cl hätten Kugelgestalt, so erfüllen sie natürlich alle Symmetrieanforderungen; die höchst mögliche, die kubisch holoedrische Klasse resultiert. Diese Symmetrie kann man die Symmetrie der Punktanordnung nennen. Dann ergibt sich, daß durch die Teilchensymmetrie die Symmetrie der Punktanordnung in allen Fällen, wo es sich nicht um die allgemeine Lage handelt, herabgesetzt, und zwar oft in verschiedenem Grade herabgesetzt werden kann. Noch kennen wir keine der Ätzmethode analoge Methode, die uns gestatten würde, direkt das für die Kristallsymmetrie Maßgebende, das Gestaltliche der Atome (Elektronenanordnung?) zu erkennen.

II. Die Pseudosymmetrie und Zwillingsbildung

Betrachten wir die auf Seite 63/64 erwähnten 14 Raumgitterarten oder die 7 Achsenkreuze der Kristallsysteme, so entdecken wir, daß zwischen ihnen Beziehungen mehrfacher Art vorhanden sind. Ein triklines Elementarparallelepiped mit α, β, γ und a, b, c würde in ein monoklines übergehen, sobald $\alpha = \gamma = 90^0$ würde. Sind nun α und γ in Wirklichkeit nicht genau, aber nahezu $= 90^0$, so werden auch die (010)-Ebenen nicht genau, sondern nur annähernd Symmetrieebenen, bezw. die [010]-Geraden nur nahezu digonale Symmetrieachsen sein.

[1]) Tabellen über die Zähligkeiten, Symmetriebedingungen und Freiheitsgrade der Punkte in allen 230 Raumsystemen sind zu finden in Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig, Gebrüder Borntraeger, 1919.

Das Elementarparallelepiped und der zugehörige Kristall heißen pseudomonoklin. Je mehr β sich ebenfalls 90° nähert, um so ähnlicher wird das monokline Elementarparallelepiped einem rhombischen. Bei geringer Abweichung heißt es pseudorhombisch. Beim basisflächenzentrierten rhombischen Elementarparallelepiped können die Diagonalen der Grundfläche Winkel von nahezu 60° bezw. 30° mit a und b bilden. Dann resultiert eine Elementarparallelepipedeinteilung, die pseudohexagonalen Charakter besitzt. Das Verhältnis der Längen a : b ist dann nahezu = 0·577 : 1. Pseudotetragonaler Charakter kann allen vier rhombischen (natürlich auch triklinen und monoklinen) Gitterarten zukommen, sobald $a \sim b$ ist. Pseudokubisch ($a \sim b \sim c$; $\alpha \sim \beta \sim \gamma \sim 90^0$) im engeren Sinne können nur einfache, innenzentrierte oder allseitig flächenzentrierte Elementarparallelepipede sein, da einseitige Flächenzentrierung zu dem Prinzip der Gleichwertigkeit der Würfelflächen im Gegensatz steht.

Die Kristalle mit rhomboedrischer Translationsgruppe (Rhomboeder mit $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma$) sind pseudokubisch deutbar, sobald $\alpha = \beta = \gamma \sim 90^0$ ist. Das einfache trigonale Rhomboeder ist ja ein homogen deformierter Würfel.

Hinsichtlich der Pseudosymmetrie der Elementarparallelepipede lassen sich somit drei Hauptreihen erkennen. Die eine würde maximal pseudohexagonal sein können, eine zweite maximal pseudotetragonal, die dritte endlich maximal pseudokubisch *(Fedorow, Beckenkamp).*

Es ist klar, daß Kristalle mit scheinbar höher symmetrischen Elementarparallelepipeden in den Winkelwerten und Flächenkombinationen enge Beziehungen mit einer wirklich höher symmetrischen Form aufweisen. Die nahezu gleichwertigen Richtungen verhalten sich auch physikalisch und chemisch (z. B. als Wachstumsgeschwindigkeiten) ähnlich.

Derartige scheinbar höher symmetrische Flächen-, Winkel- und Richtungsbeziehungen brauchen nun aber nicht auf einer direkten Pseudosymmetrie der Elementarnetze zu beruhen. Es ist möglich, daß erst ein übergeordnetes Netz, welches nicht mehr alle identischen Punkte enthält, diese Beziehungen besitzt. Natürlich werden die diesbezüglichen Verhältnisse um so undeutlicher, je mehr identische Punktlagen für die Pseudosymmetrie auszuschalten sind.

Betrachten wir beispielsweise die Figur 268. Es handle sich um ein Elementarnetz auf (001) eines triklinen Kristalles. $\measuredangle\, \gamma$ ist deutlich von 90° verschieden. Nun sehen wir aber, daß die Punktreihe $A_0 A_{13}$ auf der Punktreihe $A_0 A_1 A_2$ beinahe senkrecht steht. Liegt die c-Achse in irgendwelcher Richtung in einer zur Zeichenebene nahezu normalen Ebene, so würde eine relativ stark belastete Teilchenebene (Spur $A_0 A_{13}$) pseudonormal auf einer dicht besetzten Punktreihe, der Kantenrichtung [010] ($A A_1 A_2$) stehen. Eine einfache Kante [010] steht also auf einer einfachen Fläche ($1\bar{3}0$) beinahe senkrecht. Treten beide Elemente an einem Kristall auf, so würde dieser in gewissem Sinne pseudomonoklin erscheinen. Es wäre sogar wahrscheinlich, daß der Kristallograph

gerade aus diesem Grunde $(1\bar{3}0)$ zur (010)-Ebene macht. Die Pseudosymmetrie gilt jetzt aber nur für die Raumgitter mit dem Netzparallelogramm $A_0\,A_1\,A_{14}\,A_{13}$ usw. auf (001). Je zwei Punkte der Identitätsschar (z. B. $A_5\,A_9$ in $A_0\,A_1\,A_{14}\,A_{13}$) im pseudomonoklinen Parallelepiped machen diese Symmetrieerhöhung nicht mit. Die zu $A_1\,A_5\,A_9$ „spiegelbildlich" stehende Gerade $A_{14}\,A_0$ ist beispielsweise dreimal weniger dicht besetzt als die Gerade $A_1\,A_{13}$.

Derartige Pseudosymmetrie kann man als Pseudosymmetrie höherer Ordnung bezeichnen. Ist das ganze Elementargitternetz scheinbar höher symmetrisch, so wird man von einer Pseudosymmetrie 1. Ordnung sprechen. Gilt dies nur von einem Netz, das jeden zweiten Punkt einer Identitätsschar umfaßt, liegt 2. Ordnung vor usw.

Das in Fig. 268 gezeichnete Netz ist somit pseudomonoklin 3. Ordnung. Je höherer Ordnung eine Pseudosymmetrie ist, um so weniger

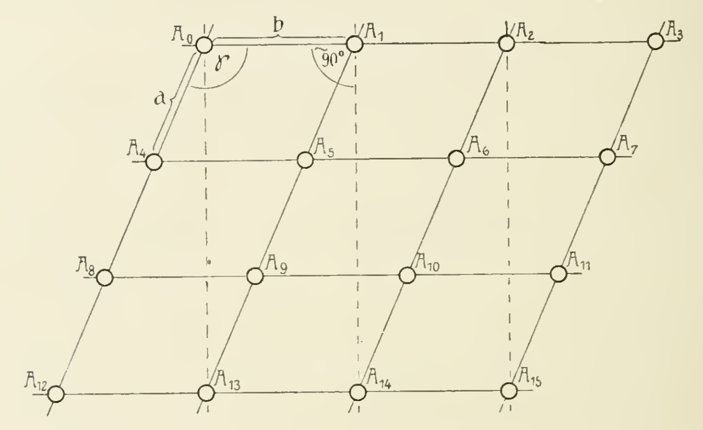


Fig. 268. Triklines, pseudomonoklines Elementarnetz auf (001).

wird sie im allgemeinen in der Flächen- und Kantenentwicklung erkenntlich sein.

Die mit $A_1\,A_{13}$ pseudosymmetrische Kante $A_0\,A_{14}$ ist ja im gezeichneten Beispiel im Hinblick auf die Belastung völlig ungleichwertig. Da aber, wie wir später sehen, Flächen- und Kantenentwicklung von verschiedenen Faktoren abhängig sind, wird es schwer halten, aus ihnen allein auf die Ordnung rückzuschließen. Weitere Anhaltspunkte erhält man eventuell durch Vergleich der Pseudosymmetrieflächen mit Spaltflächen; Entscheidung kann im Einzelfall nur die strukturelle Untersuchung verschaffen.

Wichtig scheinen Betrachtungen dieser Art für die Deutung der Zwillingsbildungen zu sein. Die Kristalle treten meistens nicht einzeln, sondern in assoziativem Verbande auf. Dabei können mehrere gleichartige Kristalle gesetzmäßig miteinander verwachsen sein.

Sind mehrere Individuen derart miteinander verwachsen, daß alle gleichlaufenden Flächen und Kanten parallel gestellt sind, so spricht man von Parallelverwachsungen, Parallelstöcken. Manchmal löst sich ein einheitlicher, großer Kristall an einem Ende in kleinere,

parallele Individuen auf. Dabei wird es sich meistens um spätere Ausheilung von künstlichen Bruchflächen handeln.

Haben zwei gleichwertige Kristallindividuen nicht alle, sondern nur einen Teil der Elemente (mindestens zwei voneinander unabhängige) der Richtung oder Gegenrichtung nach gemeinsam, und erweist sich durch ihr mehrfaches Auftreten eine derartige Verwachsung als nicht „zufällig", so spricht man von Zwillingen und Zwillingsbildungen.

Die Einzelindividuen der Zwillinge stehen entweder spiegelbildlich zueinander in bezug auf eine gemeinsame Ebene, oder sie erscheinen um 180° um eine Richtung gegeneinander gedreht, oder beide Eigenschaften kommen ihnen gleichzeitig zu. Ebene oder Achse oder beide zusammen erweisen sich bei allen häufiger auftretenden Zwillingsbildungen als Elemente mit relativ einfachen rationalen Indizes, nur in einigen seltenen Fällen sind sie selbst nicht rational, stehen dann aber mit rationalen Elementen in einfacher Beziehung. Danach können vier Fälle unterschieden werden, von denen die ersten zwei einzig als gesichert gelten.

1. Die Individuen stehen spiegelbildlich zu einer einfachen Kristallfläche, sie haben dann alle Kanten in dieser Fläche gemeinsam, wobei aber Richtung und Gegenrichtung vertauscht sein können. Die gemeinsame Ebene wird Zwillingsebene genannt. Ist (h k l) Zwillingsebene so sagt man, es handele sich um Zwillinge nach (h k l) (Zwillingsebenengesetz).

2. Die Einzelindividuen erscheinen um eine einfache rationale Kantenrichtung um 180° gegeneinander verdreht. Die Flächen aus der Zone dieser Kantenrichtung sind einander parallel. Die gemeinsame Kantenrichtung heißt Zwillingsachse [u v w]. Die Zwillinge heißen Zwillinge nach [u v w] (Zonenachsengesetz).

3. Die das Zwillingsverhalten bedingende Drehungsachse ist keine rationale Kante, sie liegt aber in einer einfachen Kristallfläche und steht auf einer einfachen, natürlichen Kante senkrecht[1]) (Kantennormalengesetz). Man nennt auch hier diese Drehungsachse Zwillingsachse, vielleicht am besten Zwillingsachse zweiter Art.

4. Es ist noch ein Gesetz aufgestellt worden, demzufolge die Zwillingsachse in einer kristallonomischen (rationalen) Fläche liegt und den Winkel zweier ungleichwertiger Kanten zu halbieren scheint (Mediangesetz). Streng genommen gehören derartige zweifelhafte Verwachsungen nicht mehr hierher, da dann nur ungleichwertige Elemente einander parallel werden. Man glaubt, ein derartiges Gesetz beispielsweise bei Hydrargillit gefunden zu haben, wo die von der Zwillingsachse halbierten ungleichwertigen

[1]) Die Kante liegt in den hierher gerechneten Fällen in der gemeinsamen Ebene, könnte aber auch *(Mügge)* senkrecht auf ihr stehen. Die Zwillingsachse zweiter Art könnte auch senkrecht auf einer rationalen Fläche stehen, ohne selbst rational zu sein (Flächennormalengesetz im engeren Sinne). Es sind wohl kaum Fälle bekannt, die nicht gleichzeitig nach 1 gedeutet werden können; auch das scheint die Realität von 3 und 4 fraglich zu machen.

Kanten scheinbar gleichwertig sind. Da aber verläuft die Winkelhalbierende so nahe einer rationalen Kante, daß eine Unterscheidung beider Lagen zweifelhaft wird.

Auch die Kantennormalenzwillinge treten nur in Fällen auf, die schwer unterscheiden lassen, ob nicht Gesetz 1 oder 2 wirksam sind. Wir dürfen uns somit füglich auf die ersten beiden Fälle beschränken.

Zwillinge der ersten zwei Arten sind außerordentlich häufig, sie sind für manche Vorkommnisse von Mineralien direkt charakteristisch.

Sind die Einzelindividuen zentrosymmetrisch gebaut, so ist jede auf einer Zwillingsachse senkrecht stehende Ebene gleichzeitig eine Ebene, zu der die Einzelindividuen spiegelbildlich stehen. Ferner ist dann die Normale auf der Zwillingsebene (Gesetz 1) eine Richtung, um die man das eine Individuum um 180° drehen kann, damit es mit dem ersten parallel wird. Man nennt hier die auf der Zwillingsachse senkrecht stehende, im allgemeinen irrationale Ebene auch Zwillingsebene, oder die auf der Zwillingsebene senkrecht stehende Kante Zwillingsachse. Wir wollen aber diese Begriffe auf die rationalen Elemente beschränken. Hingegen ist auch dann bei besonderer Lage der Zwillingselemente eine Definition der Zwillingsverwachsungen oft auf mehrfache Weise möglich.

Beispiele:

Eine Zwillingsebene senkrecht zu einer wirklichen Symmetrieebene macht die rationale Schnittkante beider zur Zwillingsachse und umgekehrt.

Auf allen rationalen Flächen des kubischen Systemes stehen rationale Kanten senkrecht usw.

Wo die Bedingungen des Gesetzes 1 erfüllt sind, werden wir stets die Zwillinge nach der Zwillingsebene bezeichnen. Über die spezielle Lage der Zwillingselemente gelten folgende Regeln.

1. Eine Zwillingsebene kann nicht zugleich Symmetrieebene für das Einzelindividuum sein, eine Zwillingsachse nicht geradzählige Symmetrieachse. Wären sie nämlich dies, so würde die Spiegelstellung, beziehungsweise die Drehstellung, sich nicht von der Ausgangsstellung unterscheiden, es würde das resultieren, was wir als Parallelverwachsung von den eigentlichen Zwillingsbildungen abgetrennt haben.

2. Die Zwillingselemente sind relativ einfache Elemente. Im kubischen Kristallsystem, wo das Elementarparallelepiped gegeben ist, sind beispielsweise Zwillinge nach Flächen mit Indizes, die von 1 oder 0 abweichen, bereits sehr selten.

Neben (112) werden als gelegentlich beobachtet angegeben *(Mügge)*:

Zwillinge nach (120) Hauyn, Granat, Magnetit,
nach (320) Pyrit,
nach (113) und (441) Bleiglanz,
nach (331) Magnetit,
nach (443)? Vanadin.

Zum Teil sind die diesbezüglichen Zwillingsgesetze aber noch unsicher.

3. Die Zwillingselemente sind gerne Pseudosymmetrieelemente des Einzelindividuums im Sinne des vorangehenden Abschnittes. Das heißt: auf der Zwillingsebene steht eine rationale Kante normal oder doch pseudonormal, auf der Zwillingsachse eine ebensolche mögliche Kristallfläche *(Mallard, Friedel)*.

Es ist klar, daß diese drei Regeln gestatten, mögliche Fälle der Zwillingsbildungen vorauszusagen, die ersteren allgemein für eine Kristallklasse, die dritte speziell für eine Kristallart bei Kenntnis des Achsenverhältnisses. Die dritte Regel ist hauptsächlich von französischen Forschern nachgeprüft. Sie erleichtert das Verständnis für die Entstehung von Zwillingen, indem sie den Doppelcharakter der Zwillingsbildung gut erkennen läßt. Die Zwillinge stellen erstens gegenüber einem Einzelindividuum eine Homogenitätsverringerung dar. Zwei an sich homogene und gleiche Diskontinuen verschiedener Stellung stoßen an der Zwillingsgrenze zusammen. Als Ganzes betrachtet, kommt aber dem Zwilling eine höhere Symmetrie zu als dem Einzelindividuum, da ja eine neue Ebene Spiegelebene oder eine neue Gerade Digyre geworden sind.

Bei der Kristallbildung führt die Parallelanlagerung der Baumotive, die in einem Elementarparallelepiped vorhanden sind, zu einem einheitlichen Kristall. Ist wie bei den Zwillingsbildungen die gegenseitige Orientierung nur eine teilweise parallele, so wird eine Fixierung der Massenteilchen doch vorwiegend derart erfolgen, daß mindestens eine Gitterlinie oder Netzebene in bezug auf die Identitätsabstände über die Zwillingsgrenze hinaus homogen oder doch quasihomogen (pseudohomogen) bleibt *(Mallard, Friedel, Beckenkamp)*.

Es lassen sich dann zweierlei Zwillinge unterscheiden.

1. Meroedrische Zwillinge (i. w. Sinne)
   a) Das Netz der Identitätsabstände bleibt über die Zwillingsgrenze hinaus homogen. Die speziellen Atomanordnungen oder die Atom- beziehungsweise Atomkomplexsymmetrien stehen symmetrisch zum Zwillingselement. Meroedrische Zwillinge erster Ordnung.
   b) Ein nicht alle identischen Punkte umfassendes multiples Gitter bleibt über die Zwillingsgrenze hinaus wirklich homogen. Meroedrische Zwillinge höherer Ordnung.
2. Pseudomeroedrische Zwillinge (i. w. Sinne).
   a) Das Netz der Identitätsabstände ist pseudosymmetrisch, das Zwillingselement ein Pseudosymmetrieelement, so daß sich also das Netz der Identitätsabstände nicht wirklich, aber quasihomogen über die Zwillingsgrenze fortsetzt. Pseudomeroedrische Zwillinge erster Ordnung.
   b) Ein multiples Netz der Identitätsabstände (das nicht mehr alle identischen Punkte umfaßt) setzt sich über die Zwillingsgrenze hinaus quasihomogen fort. Pseudomeroedrische Zwillinge höherer Ordnung.

I. Meroedrische Zwillinge

a) Erste Ordnung. Kristalle aller Kristallklassen eines Systems (siehe Seite 62) lassen sich auf gleiche Elementarparallelepipede beziehen[1]). Das Gitter der Identitätsabstände besitzt an sich holoedrische Symmetrie. Die hemiedrische und tetartoedrische (kurz meroedrische) Symmetrie einer Kristallart beruht daher nicht auf verschiedener Ausbildung der Identitätsnetze, sondern auf der Anordnung der gleichwertigen, nicht identischen Punkte in einem Elementarparallelepiped, beziehungsweise auf der niedrigeren Atomsymmetrie (siehe Beispiel Kochsalz Seite 128), kurz auf dem Baumotiv. Die Symmetrieelemente, die in einer Meroedrie im Vergleich zur Holoedrie nicht mehr vorhanden sind, werden nun gern Zwillingselemente. Das Identitätsnetz bleibt dann über die Zwillingsgrenze hinaus vollkommen homogen, die Baumotive stehen in den Einzelindividuen symmetrisch zueinander.

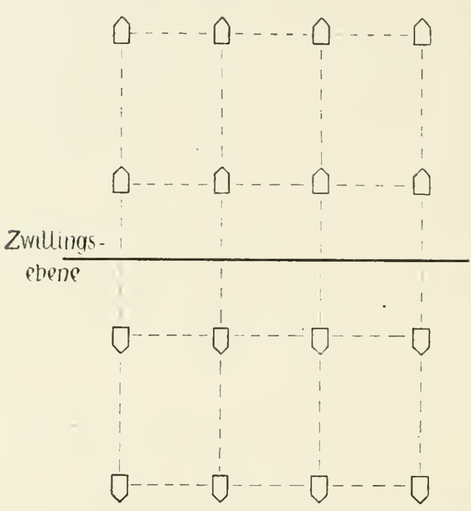


Fig. 269. (010) Ebene eines nach (001) verzwillingten rhombisch hemimorphen Kristalles. Die Symmetrie der Teilchenmotive schematisch angedeutet.

Ein einfaches schematisches Beispiel stellt Figur 269 dar. Sie sei die $(010)_0$-Netzebene eines rhombisch hemimorphen, nach (001) verzwillingten Kristalles. Ein einfaches Netz von Schwerpunkten eines rhombisch hemimorphen Baumotives (figürlich dargestellt durch ⌂) ist vorhanden, das Netz setzt sich über die Zwillingsgrenze hinaus fort, die Baumotive stehen in bezug auf die Zwillingsebene spiegelbildlich zueinander. Ein in dieser Art verzwillingter Kristall wird durch Fig. 296 dargestellt.

Bekannt ist die Struktur von Pyrit FeS_2, dessen Symmetrie kubisch paramorph ist. Die Schwerpunkte von Fe und dem Komplex S_2 sind respektive gleich angeordnet wie Na und Cl im Kochsalz.

Die in der kubischen Holoedrie als Spiegelebenen vorhandenen Rhombendodekaederflächen (110) sind Zwillingsebenen. In bezug auf sie stehen die S-Atomschwerpunkte der beiden Einzelindividuen spiegelbildlich zueinander (Fig. 270). Natürlich wäre es auch möglich, daß die Zwillingsebene nur eine Gleitspiegelebene ist.

Ein Teil der trigonalen Kristalle besitzt hexagonale Identitätsgitter. Das Elementargitter setzt sich dann über die Zwillingsgrenze hinaus homogen fort, wenn die c-Achse Zwillingsachse wird. (Eine gleichzeitig zwei- und dreizählige Achse wird eine hexagonale Achse.) Derartige Zwillinge nach [0001] findet man beispielsweise häufig beim trigonal

---

[1]) Hexagonale Elementarparallelepipede kommen trigonalen und hexagonalen Kristallen gleichzeitig zu (s. Seite 64).

trapezoedrisch kristallisierenden Quarz (SiO_2). Sie stellen Verwachsungen zweier Rechts- oder zweier Linksquarze dar; das Gesetz heißt Dauphinéergesetz. (Siehe Fig. 271 a.) (Rechtsquarz ein Quarz mit rechtem, Linksquarz ein Quarz mit linkem Trapezoeder.)

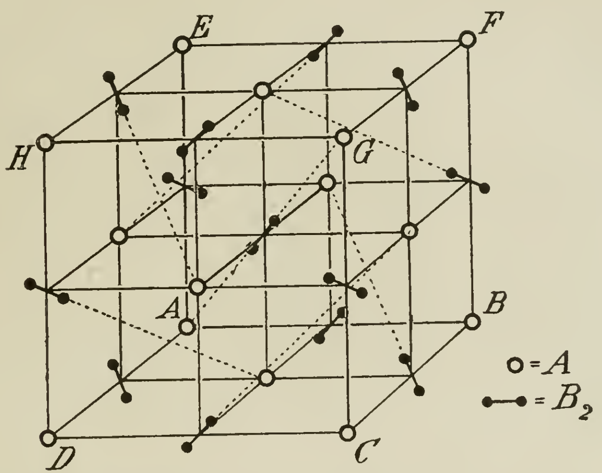


Fig. 270 a. Atomverteilung im Elementarwürfel des Typus Pyrit (nach Bragg). A = Fe; B = S.

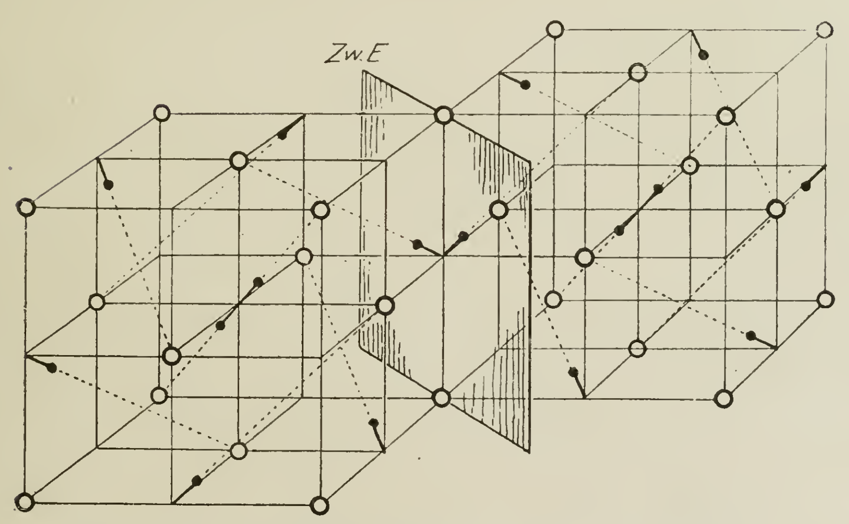


Fig. 270 b. Zwei Elementarwürfel des Pyrites in Zwillingstellung nach einer Fläche $(1\bar{1}0)$.

Stehen ein Rechts- und ein Linksquarz spiegelbildlich zueinander in bezug auf eine Ebene $(11\bar{2}0)$, die in der rhomboedrischen Holoedrie Symmetriecharakter besitzt, so nennt man das Zwillingsgesetz Brasilianer Gesetz. (Siehe Fig. 271 b.)

Es ist ohne weiteres verständlich, daß die in jeder meroedrischen Kristallklasse möglichen (nicht notwendig immer auftretenden) mero-

edrischen Zwillingsgesetze erster Ordnung ohne weiteres angegeben werden können. Das verzwillingte Gesamtindividuum sucht gewissermaßen die Symmetrieelemente wieder zu erlangen, die durch die Meroedrie verloren gegangen sind.

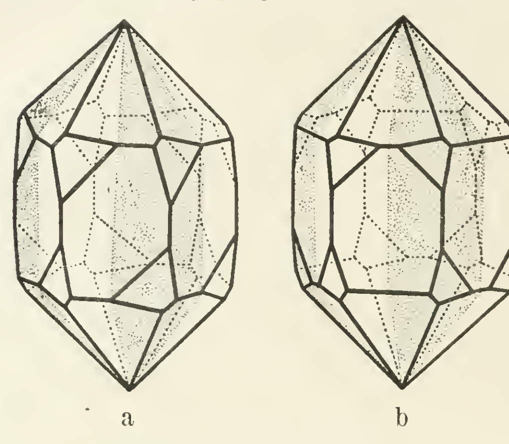


Fig. 271. Quarzzwillinge.
a = Dauphinéer Gesetz [0001] = Zwillingsachse.
b = Brasilianer Gesetz $(11\bar{2}0)$ = Zwillingsebene.

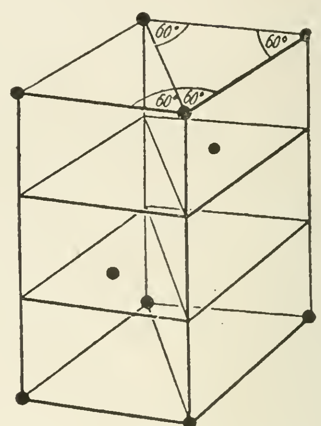


Fig. 272. Gewöhnlich hexagonales (dreifachprimitives) Elementarparallelepiped bei rhomboedrischer Translationsgruppe.

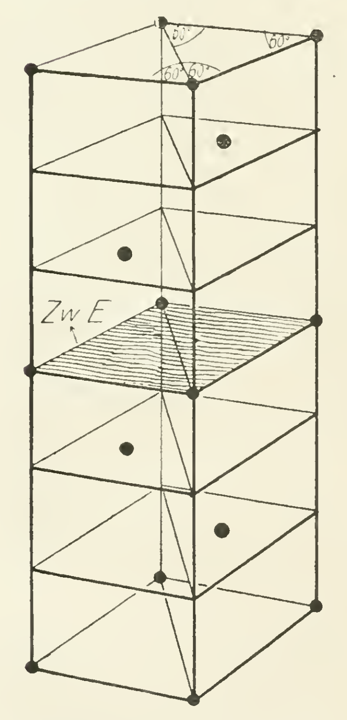


Fig. 273. Pseudomeroedrische Zwillinge nach der Basis bei rhomboedr. Translationsgruppe.

b) Höhere Ordnung. Voraussetzung für Zwillingsgesetze dieser Art ist, daß senkrecht zu der Zwillingsebene eine rationale Kante (einfache Gitterlinie) oder senkrecht zu der Zwillingsachse eine einfache Kristallfläche (einfache Netzebene) liegen, ohne daß alle Identitätsabstände über die Zwillingsgrenze hinaus ihre Richtung beibehalten. Es bleibt daher erst ein multiples Gitternetz, dieses aber streng, über die Zwillingsgrenze homogen. Besonders häufig findet man derartige Zwillinge im rhomboedrischen und kubischen Kristallsystem.

Stellt man das rhomboedrische Raumgitter in der Form des hexagonalen Elementarparallelepipedes dar, so resultiert die Fig. 272. Die Ebene (0001) ist nur für die äußere Umgrenzung, nicht für die innen gelegenen identischen Punkte Netzsymmetrieebene. Kein in einer derartigen Translationsgruppe kristallisierender Kristall kann daher eine Basissymmetrieebene besitzen. Wenn nun zwei dreifachprimitive, hexagonale Elementarparallelepipede, wie

Fig. 273 zeigt, spiegelbildlich zur Basisebene stehen und jedes normal weiter wächst, entsteht ein meroedrischer Zwilling dritter Ordnung nach (0001). Die nur den dritten Teil der identischen Punkte umfassenden Translationsnetze bleiben über die Zwillingsgrenze hinaus homogen.

Der Würfel der kubischen Klassen ist, wie wir sahen, nichts anderes als ein Rhomboeder mit $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$. Die Fig. 273 gilt daher (mit besonderem Verhältnis a : c) auch für Zwillinge nach (111) kubischer Kristallarten. Die senkrecht zu einer trigonalen Achse stehende Fläche ist ja hier die Oktaederfläche bezw. Tetraederfläche (Spinellgesetz).

Aber auch senkrecht zu irgend einer einfachen Kristallfläche liegt bei kubischer Kristallisation eine rationale Kante, so daß bei Zwillingen nach dem Zwillingsebenengesetz stets meroedrische Zwillinge höherer Ordnung resultieren.

II. Pseudomeroedrische Zwillinge

Ein Gitter (elementares oder multiples) bleibt über die Zwillingsgrenze hinaus nicht genau, aber nahezu homogen.

Fig. 274 stelle beispielsweise die Netzebene auf (100) eines triklin-pseudomonoklinen Kristalles dar. Der Winkel α ist nahezu gleich 90^0.

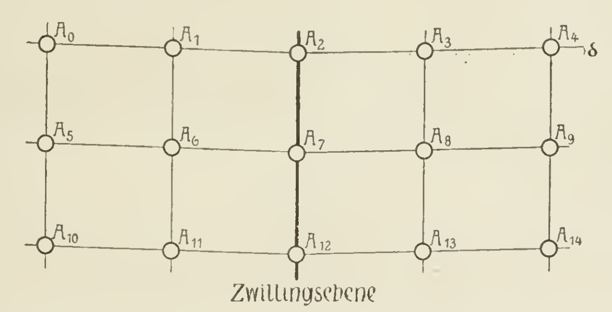


Fig. 274. Netzebene in pseudomeroedrischem Zwilling.

(Die Abweichung ist in der Figur verstärkt worden.) (010), die Pseudosymmetrieebene, ist Zwillingsebene, $A_0 A_2$, die Pseudonormale, setzt sich als Punktreihe nicht genau, aber mit nur kleiner Winkelabweichung δ über die Zwillingsgrenze hinaus fort. Die Winkelabweichungen betragen nach *Friedels* Untersuchungen selten 4—7^0, meist weniger.

In der Fig. 274 ist das Elementarnetz selbst scheinbar höher symmetrisch. Es kann dies auch, wie in Fig. 268 auf Seite 130, erst ein multiples Gitter sein. In der Figur könnte nun beispielsweise $A_1 A_{14}$ Zwillingsebene werden. Dann würde ein pseudomeroedrischer Zwilling dritter Ordnung resultieren. Die Entscheidung, ob es sich in solchen Fällen um Zwillinge erster oder höherer Ordnung handelt, kann einwandfrei erst die strukturelle Untersuchung liefern. Französische Forscher haben versucht, auf Grund der Spaltbarkeiten vorläufige Bestimmungen auszuführen. Danach wären Zwillinge höherer als vierter Ordnung schon selten.

Bei derartig pseudosymmetrischen Verhältnissen, seien sie nun erster oder höherer Ordnung, lassen sich stets zwei korrespondierende Zwillingsbildungen denken. Es kann die Pseudosymmetrieebene Zwillings-

ebene werden, wie in Fig. 274. Dann steht die Pseudoachse, z. B. $A_2 A_4$, nicht senkrecht auf ihr. Es kann aber auch diese Pseudonormale Zwillingsachse werden.

Ein Beispiel liefern die Plagioklase (Mischkristalle von n $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na}$ m $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca}$). Sie kristallisieren triklin pseudomonoklin. Es ist bei den Zwillingen nach dem sogenannten Albitgesetz (010) Zwillingsebene, bei den korrespondierenden Zwillingen nach dem Periklingesetz [010] Zwillingsachse. Es bildet [010] mit (010) einen Winkel von sehr nahe = 90°. (Fig. 275.)

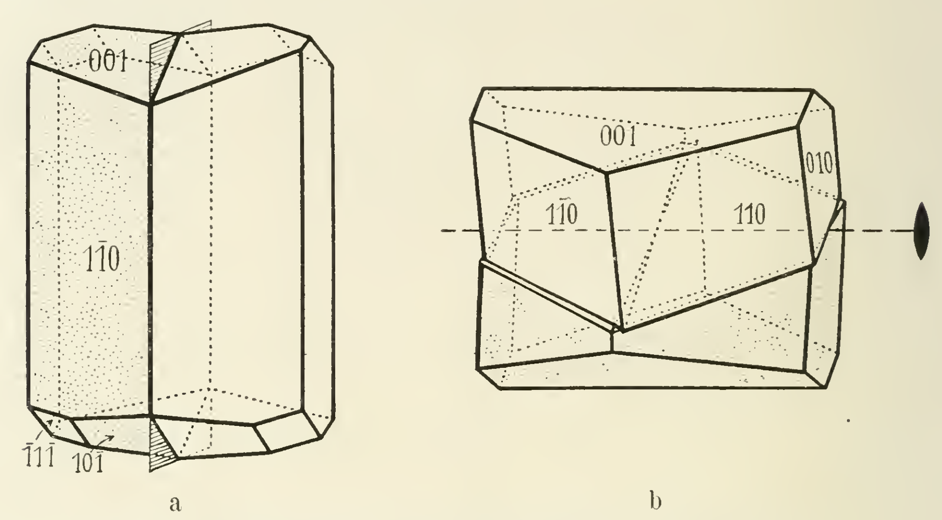


Fig. 275. Korrespondierende Zwillingsbildungen bei den Plagioklasen.
a = Albitgesetz (Zwillingsebene (010)). b = Periklingesetz (Zwillingsachse [010]).

Von den Zwillingselementen zu unterscheiden sind die Verwachsungselemente. Die Zwillinge können sich an einer Fläche berühren, dann spricht man von Berührungs- oder Kontaktzwillingen (Fig. 276). Die Verwachsungsfläche ist der Zwillingsfläche oder Zwillingsachse parallel oder sie steht auf ihnen senkrecht. Häufig ist bei Zwillingen nach dem Zonenachsengesetz eine in der Zone der Zwillingsachse stehende Fläche, die senkrecht zu deren Normalebene steht, Verwachsungsfläche (beispielsweise Periklingesetz).

Die Einzelindividuen der Zwillinge können sich aber auch durchkreuzen, sie sind gewissermaßen durcheinander gewachsen. Es sind das Durchwachsungs- oder Penetrationszwillinge (Fig. 277).

Diese Durchwachsung kann eine so innige sein, daß, wie beispielsweise beim Quarz, der Zwillingskristall wie ein einfacher Kristall aussieht von nun, der Zwillingsbildung entsprechender, höherer Symmetrie (Fig. 271).

Die Grenzfläche zwischen den Einzelindividuen verläuft dann oft (besonders bei pseudomeroedrischen Zwillingen erster Ordnung) ganz unregelmäßig. Die sogenannten

Zwillingsnähte auf den einheitlich erscheinenden Flächen sind nicht selten durch daran absetzende Kombinationsstreifung erkenntlich, manchmal auch durch spiegelbildlich zueinander stehende, sogenannte fiederförmige Kombinationsstreifungen.

Im allgemeinen sind aber Zwillingsbildungen durch einspringende Winkel charakterisiert, die an einem von natürlichen Flächen begrenzten Einzelindividuum nicht auftreten können. Handelt es sich um Zwillinge nach dem Zwillingsebenengesetz, so erhält man die Lage der Zwillingsebene, indem man den von zwei gleichwertigen Flächen beider Individuen gebildeten Winkel halbiert.

Die Zwillinge können sich auch wiederholen. Bleibt immer ein und dieselbe parallele Fläche Zwillingsfläche, so entstehen die polysynthetischen Zwillings- oder Viellingsbildungen. Jedes dritte Individuum ist dem ersten wieder parallel gelagert (Fig. 278). Die

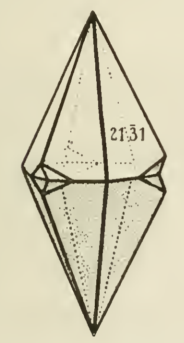


Fig. 276. Berührungszwilling von Calcit nach (0001).

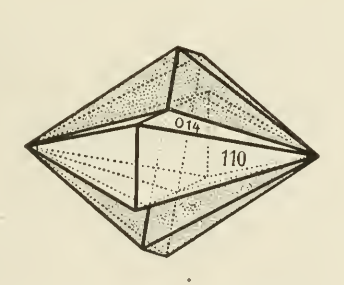


Fig. 277. Durchwachsungszwilling. Arsenkies (rhombisch) nach (10$\bar{1}$).

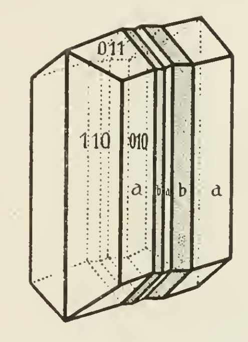


Fig. 278. Poysynthetische Viellingsbildung. Aragonit (rhombisch). Zwillingsebene = (1$\bar{1}$0).

Einzellamellen können dabei mikroskopische Dimensionen besitzen. Da, wo die ein- und ausspringenden Winkel auftreten, erscheint die resultierende Gesamtfläche gerieft. Das ist die sogenannte Zwillingsriefung oder Zwillingsstreifung, die von den Kombinationsstreifungen unterschieden werden muß. Es läßt sich denken, daß diese Lamellen immer dünner und dünner, sogar submikroskopisch dünn werden können. Ist der Einzelkristall scheinbar höher symmetrisch und die Pseudosymmetrieebene Zwillingsebene, so resultiert schließlich als polysynthetische Bildung ein Sammelindividuum vom Charakter dieser höheren Symmetrie, das nicht einmal mikroskopisch mehr als Viellingsbildung erkannt werden kann.

Bei Feldspaten, insbesondere bei Kalifeldspat $\left[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2\right]_K^{Al}$ kennt man in bezug auf die Dimensionsverhältnisse der Lamellen alle Übergänge vom Grobmakroskopischen zum Submikroskopischen. Der normale Kalifeldspat (Orthoklas, Adular, Sanidin) ist monoklin. Der sogenannte Mikroklin von gleicher Zusammensetzung erweist

sich aber (wie die Plagioklase) als triklin pseudomonoklin ($\sphericalangle$ (001)/(010) statt 90° = 89° 40′). Er ist jedoch fast stets polysynthetisch nach dem Albitgesetz (Zwillingsfläche = (010)) verzwillingt und bildet häufig Sammelindividuen, die erst mikroskopisch als nicht einfach monoklin erkannt werden. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß Orthoklas und Sanidin ähnliche, nur nun submikroskopische Sammelindividuen sind.

Derartige Bildungen heißen mimetisch. Bleibt bei erneuter Zwillingsbildung das Zwillingsnetz ebenfalls konstant, ist aber die neue Zwillingsfläche eine mit der ersten nicht parallele, jedoch gleichwertige Fläche, so entstehen sogenannte Wendezwillinge (Drillinge, Vierlinge usw.) (Fig. 279).

Sie können beispielsweise in rhombisch pseudohexagonalen Kristallen (110) und $(1\bar{1}0)$ Zwillingsflächen sein. Da wegen der Pseudohexagonalität der Winkel (010)/(110) als Normalenwinkel beinahe = 60° ist, entstehen nahezu (praktisch ganz) geschlossene Formen von hexagonalem äußeren Habitus. (Aragonit $[CO_3]Ca$, Witherit $[CO_3]Ba$, Cordierit usw.)

Fehlt die Fläche (010), so fehlen auch die einspringenden Winkel. Die Erscheinungsform ist einfach hexagonal. Auch das sind dann mimetische Bildungen.

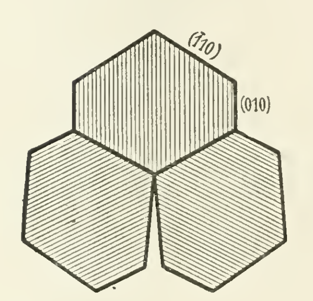


Fig. 279. Wendezwillinge rhombischer, pseudohexagonaler Kristalle. (Schnitt durch Basis.)

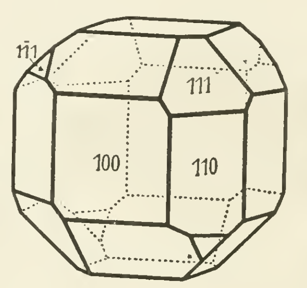


Fig. 280. Pseudokubisches (hemimorphes) Sammelindividuum von Boracit.

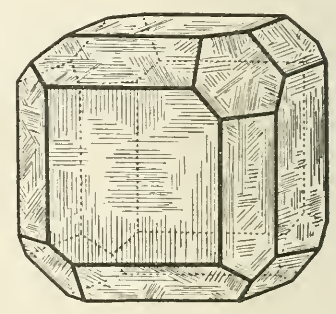


Fig. 281 wie Fig. 280 mit Andeutung der Zwillingsbildung.

Es gibt eine Reihe von äußerlich höher symmetrisch erscheinenden Kristallen, die mikroskopisch als sehr mannigfach verzwillingte Aggregate erscheinen. So ist der in scheinbarem Ikositetraeder kristallisierende Leucit $[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$ aus vielen monoklinen oder rhombischen Lamellen aufgebaut, die wohl pseudokubisch sind und bei denen die (kubisch aufgefaßt) ⟨110⟩-Ebenen Zwillingsebenen darstellen. Ähnlich verhalten sich der in Pseudowürfeln kristallisierende Perowskit ($[TiO_3]Ca$), der Boracit $2[B_2O_6 \cdot 3B_2O_3]Mg_3 \cdot MgCl_2$ (Fig. 280, 281) und andere Mineralien mehr. Die Winkelmessungen ergeben dann auch kleine Abweichung der Werte gegenüber einer streng kubischen Form. Bei Besprechung des Polymorphismus wird auf diese Erscheinung zurückzukommen sein.

Eine Kristallart kann aber nicht nur nach einem, sondern nach mehreren Gesetzen Zwillingsbildungen gestatten. Es können so kom-

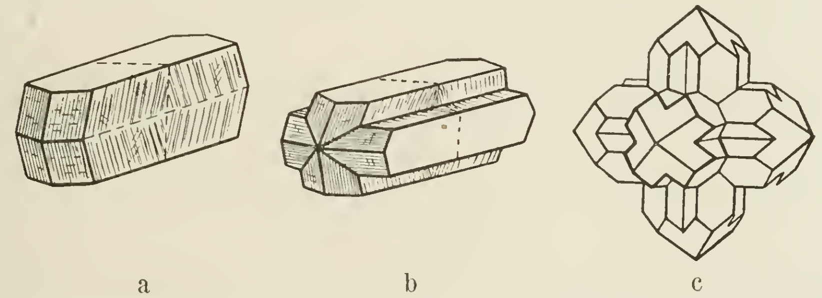
plizierte Zwillingsaggregate oder Zwillingsstöcke höheren Grades gebildet werden. Ein einfaches Beispiel stellt Scheelit ($[WO_4]Ca$, tetragonal paramorph) dar (Fig. 312). Er weist meroedrische Zwillingsbildung nach ⟨100⟩ und ⟨110⟩ auf, wodurch die scheinbare Symmetrie der tetragonal holoedrischen Klasse erreicht wird.

Komplizierter sind Zwillingsbildungen bei manchen Zeolithen, beispielsweise beim Phillipsit (wasserhaltiges Ca-Al-Silikat) (Fig. 282 a—c).

Der Einzelkristall ist monoklin, tritt aber stets mindestens nach dem Zwillingsgesetz: (001) = Zwillingsebene als rhombisch erscheinender Durchkreuzungszwilling auf (Fig. 282a). Dieses Gesamtindividuum bildet weitere Durchkreuzungszwillinge (011) (Fig. 282b).

Die Durchkreuzungszwillinge zweiten Grades bilden ihrerseits nicht selten neue Durchkreuzungsdrillinge nach (110) (Fig. 282c).

Mikroskopisch findet man fernerhin häufig trikline Alkalifeldspate (Mikroklin usw.) nach Albit- und hie und da auch nach dem Periklingesetz verzwillingt, wobei zwei Lamellensysteme sich durchkreuzen.



a b c

Fig. 282. Zwillingsstöcke von Phillipsit. a Zwillinge nach (001); b diese verzwillingt nach (011); c diese verzwillingt nach (110).

Während einige Mineralien fast stets verzwillingt sind, hat man andere noch nie in Form von Zwillingsbildungen vorgefunden. In wieder anderen Fällen sind gewisse Zwillingsgesetze einer Substanz an bestimmten Fundorten besonders häufig; die Abhängigkeit von den Entstehungsbedingungen und dem Zustande der Mutterlauge macht sich auf diese Weise bemerkbar.

Kommen an einem Orte Zwillingskristalle und einfache Kristalle im gleichen paragenetischen Verhältnis vor, so sind die Zwillingskristalle in der Regel bedeutend größer als die Einzelkristalle.

So gibt *Becke* an, daß im Quarzporphyr von Val Floriana in Südtirol das mittlere Gewicht der einfachen Orthoklaskristalle 3,18 g, das der Zwillinge nach (100) 6,56 g ist.

Kreutz fand in Kalkspatstufen folgende Volumenzahlen:

	Volumen in ccm	
	einfache Kristalle	Zwillinge
Moldava: Banat	0,07—0,08	3,4—4,9
Derbyshire: England . . .	0,107	2,17
Ofen: Ungarn	0,06	3,09
New Jersey: Amerika . . .	0,005	0,16—0,168

Tabelle 13. Wichtige

Kristallklasse	Meroedrische Zwillinge	
Triklin holoedrisch . . .	—	
Monoklin hemiedrisch . .	möglich wären Zwillinge nach [010]	
Monoklin holoedrisch . .	—	
Rhombisch hemimorph .	nach (001) Kieselzinkerz (Hemimorphit)	
Rhombisch holoedrisch .	—	
(Rhomboedrisch) Trigonal hemimorph	möglich nach (0001), Pyrargyrit [0001] und nach horizontalen Achsenrichtungen; nach $(11\bar{2}0)$ Pyrargyrit	
(Rhomboedrisch) Trigonal trapezoedrisch	nach [0001] Quarz, Dauphinéer Gesetz; nach $(11\bar{2}0)$ Quarz, Brasilianer Gesetz; nach (0001) Zinnober	
Rhomboedrisch paramorph	nach $(10\bar{1}0)$ Dolomit; nach $(11\bar{2}0)$ Dolomit	
Rhomboedrisch holoedrisch	nach (0001) Kalkspat, Chabasit, Eisenglanz	
Tetragonal paramorph . .	nach (100) und (110) Scheelit	
Tetragonal skalenoedrisch	nach (001) und (100) Kupferkies	
Tetragonal holoedrisch .	—	
Hexagonal holoedrisch . .	—	
Kubisch tetartoedrisch . .	nach (112) $Ba(NO_3)_2$	in allen Klassen nach (111) z. B. Zinkblende, Fahlerz
Kubisch paramorph . .	nach (110) Pyritgruppe (Eisernes Kreuz)	
Kubisch hemimorph . .	nach (100) Diamant (Diamantgesetz)	
Kubisch holoedrisch . .	vorwiegend nach (111) Fluorit, Magnetit, Spinell (Spinellgesetz)	

Die Zwillingskristalle zeigen gegenüber den Einzelkristallen besonders längs der Zwillingsgrenze vermehrtes Wachstum, und zwar in solchen Richtungen, in denen gemeinsame Kantenrichtungen der beiden Individuen in die Umgebung ausstrahlen. *(Becke, Kreutz.)*

So sind Orthoklaszwillinge nach dem Karlsbader Gesetz (Zwillingsebene (100), Verwachsungsebene (010)) meist dicktafelig nach (010), während Zwillinge der gleichen Substanz nach dem Manebacher Gesetz (Zwillings- und Verwachsungsebene nach (001)) tafelig nach (001) sind. Längs der Zwillingsgrenze stehen den in der Lösung befindlichen Teilchen zwei Möglichkeiten der vollkommen parallelen Orientierung mit schon fixierten Teilen zur Verfügung. Außerdem summieren sich die Einflüsse in den Rich-

Zwillingsbildungen

Pseudomeroedrische Zwillinge

nach (100) Disthen; nach (010) Plagioklase: Albitgesetz;
nach [010] Plagioklase: Periklingesetz. Ferner gleiche Gesetze wie Orthoklas.
nach (100) Skolezit.
nach (100) Orthoklas: Karlsbader Gesetz (Verwachsungsfläche meist (010)); Augit, Hornblende, Epidot, Gips, Malachit.
nach (001) Orthoklas: Manebacher Gesetz; Titanit (Berührungs- und Durchkreuzungszwillinge); Desmin, Phillipsit, Harmotom, Chlorit.
nach (021) Orthoklas: Bavenoer Gesetz; nach (011) und (110) Phillipsit, Harmotom;
nach (101) Gips (Schwalbenschwanzzwillinge); nach Kantennormalengesetz Glimmer.

—

nach (110) pseudohexagonal: Aragonit, Witherit, Strontianit, Cerussit, Kupferglanz, Cordierit;
nach (110) teils pseudotetragonal: Bournonit; ferner nach (110) Markasit;
nach (011) Manganit; nach (101) Markasit, Arsenkies;
nach (031) Chrysoberyll pseudohexagonal; nach (032) Staurolith, nahezu senkrechte Durchkreuzungszwillinge;
nach (112) Kupferglanz; nach (232) Staurolith, schiefe Durchkreuzungszwillinge.
nach $(10\bar{1}1)$ Pyrargyrit.

nach $(11\bar{2}2)$ Quarz, Japaner Gesetz.

nach $(02\bar{2}1)$ Dolomit; nach $(10\bar{1}1)$ Dolomit.
nach $(01\bar{1}2)$ Kalkspat, oft polysynthetisch; nach $(10\bar{1}1)$ Kalkspat, Korund, Eisenglanz; selten nach $(02\bar{2}1)$ Kalkspat.

—

nach (101) Kupferkies; nach (111) Kupferkies.
nach (101) Rutil, Zirkon, Zinnstein; nach (031) seltener Rutil.
nach $(10\bar{1}6)$ Tridymit.

—

—

—

—

tungen, die beiden Einzelindividuen gemeinsam sind. Die Fixierung wird somit hier rascher erfolgen als da, wo nur ein einfacher Kristallkeim vorhanden ist. Dadurch wird auch die Diffusionsströmung in Richtung auf die Verwachsungsfläche zu beschleunigt *(Becke)*. (Siehe auch Wachstum im Kapitel Kristallchemie.)

Zum Schlusse dieses Abschnittes sind in Tabelle 13 einige wichtige Zwillingsgesetze zusammengestellt. Man wird leicht die auf Seite 132 erwähnten Regeln bestätigt finden. Ein kleiner Atlas gibt über das Aussehen der verschiedenartigen Zwillingskristalle Aufschluß (Fig. 283—315).

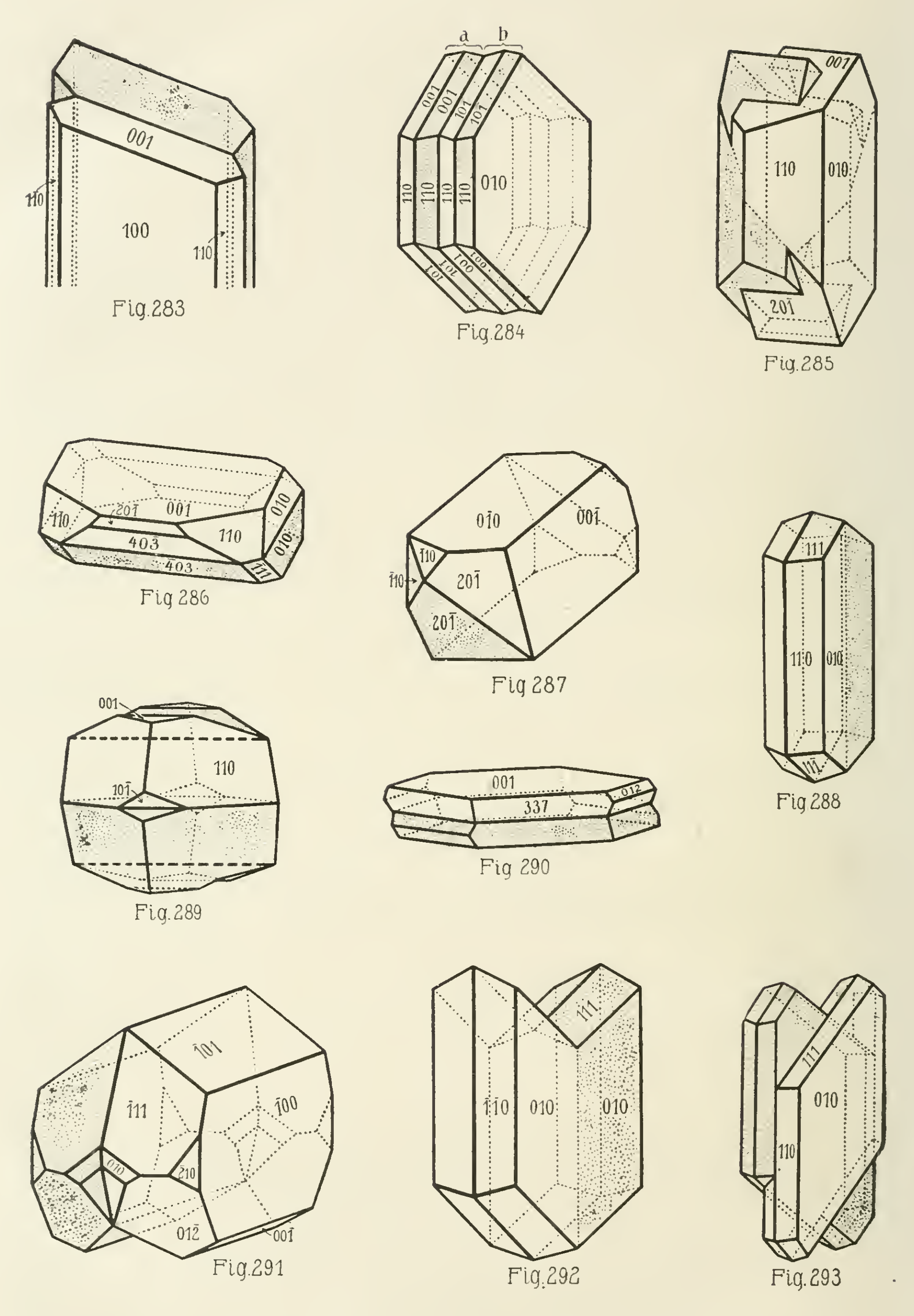


Fig. 283 Fig. 284 Fig. 285 Fig. 286 Fig. 287 Fig. 288 Fig. 289 Fig. 290 Fig. 291 Fig. 292 Fig. 293

Zwillinge trikliner und monokliner Kristalle:

Disthen (Fig. 283), Albit (Fig. 284), Orthoklas (Fig. 285—287), Skolezit (Fig. 288), Titanit (Fig. 289), Brandisit (Fig. 290), Epidot (Fig. 291), Gips (Fig. 292 u. 293).

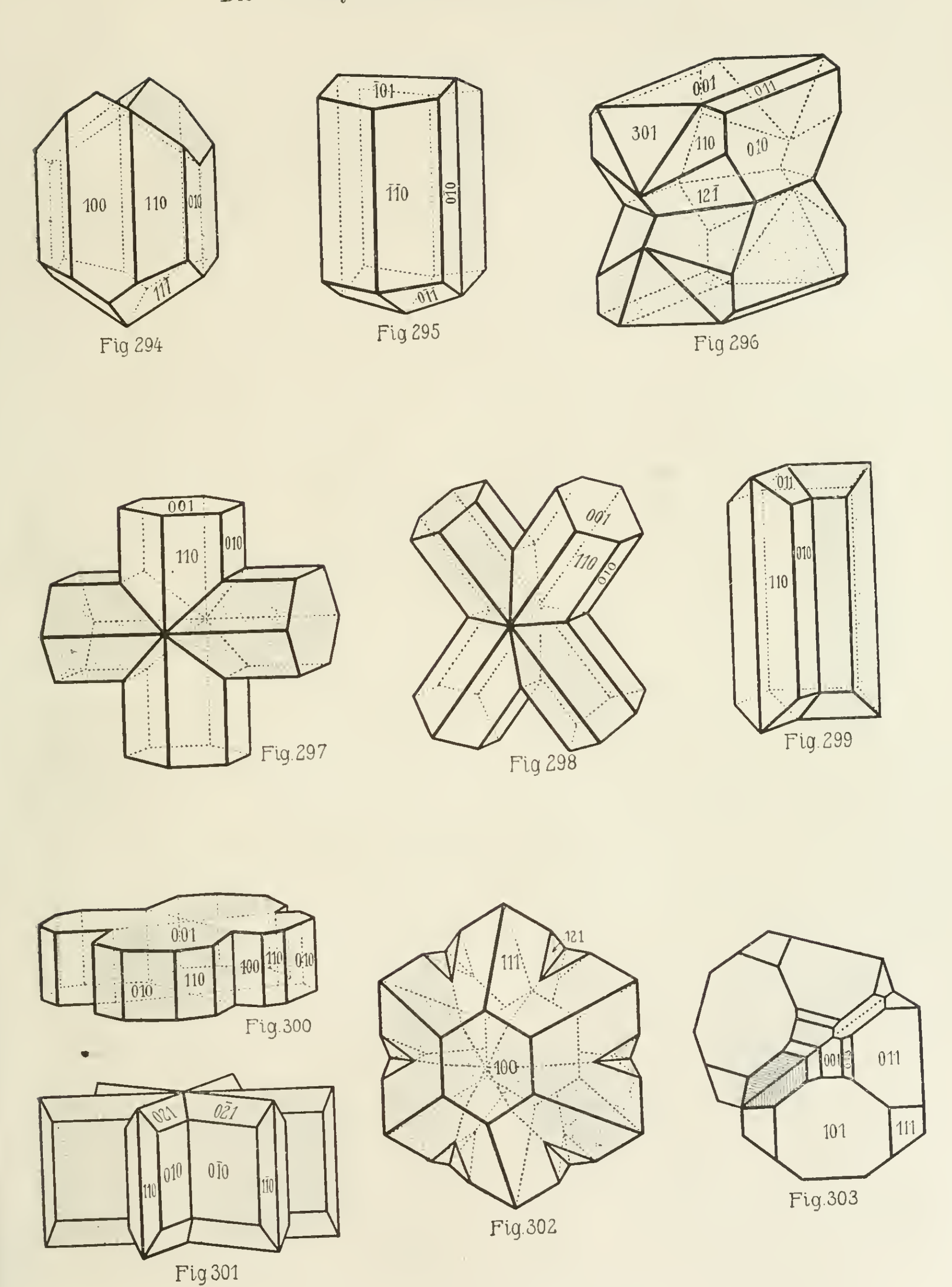


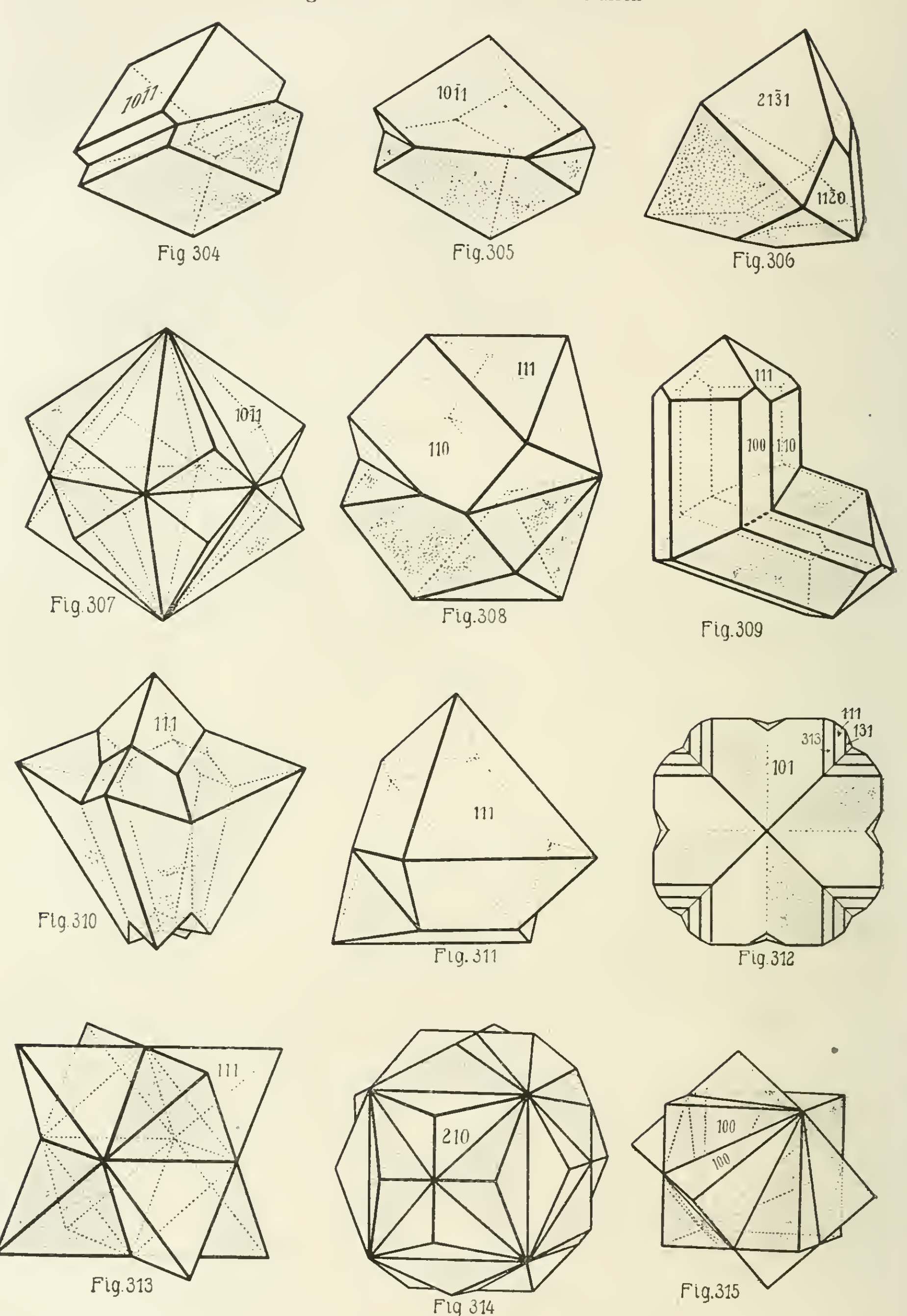
Fig 294 Fig 295 Fig 296

Fig. 297 Fig 298 Fig. 299

Fig. 300 Fig 301 Fig. 302 Fig. 303

Zwillinge monokliner und rhombischer Kristalle:

Augit (Fig. 294), Hornblende (Fig. 295), Kieselzinkerz (Fig. 296), Staurolith (Fig. 297 u. 298), Aragonit (Fig. 299), Bournonit (Fig. 300), Cerussit (Fig. 301), Chrysoberyll (Fig. 302), Markasit (Fig. 303).



Zwillinge rhomboedrischer, tetragonaler und kubischer Kristalle:

Calcit (Fig. 304 bis 306), Chabasit (Fig. 307), Zinnstein (Fig. 308), Rutil (Fig. 309), Hausmannit (Fig. 310), Magnetit (Fig. 311), Scheelit (Fig. 312), Diamant (Fig. 313), Pyrit (Fig. 314), Fluorit (Fig. 315).

Nähere Erläuterungen zu den Zwillingsbildungen

Fig. 283. Disthen, $[SiO_5]Al_2$, triklin; Zwillinge nach (100).

Fig. 284. Albit, $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na}$, triklin; Zwillinge nach Albitgesetz (010) nochmals verzwillingt nach Karlsbader Gesetz.

Fig. 285—287. Orthoklas (Kalifeldspat), $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$, monoklin.

Fig. 285. Zwillinge nach (100) bezw. [001] = Karlsbader Gesetz.

Fig. 286. Zwillinge nach (001) = Manebacher Gesetz.

Fig. 287. Zwillinge nach (021) = Bavenoer Gesetz.

Fig. 288. Skolezit, $[SiO_6 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca} \cdot 3H_2O$, monoklin hemiedrisch; Zwillinge nach (100) bezw. $(\bar{1}00)$.

Fig. 289. Titanit, $[SiO_5]^{Ti}_{Ca}$, monoklin; Zwillinge nach (001).

Fig. 290. Brandisit (Sprödglimmer), Ca-Mg-Al-Silikat, wasserhaltig; monoklin; Zwillinge nach (001).

Fig. 291. Epidot, $[SiO_4]_3 \begin{smallmatrix} Al_2 \\ FeOH \\ Ca_3 \end{smallmatrix}$, monoklin; Zwillinge nach (100).

Fig. 292, 293. Gips, $[SO_4]Ca \cdot 2H_2O$, monoklin; Zwillinge nach (100).

Fig. 294. Augit, $[SiO_4 \cdot SiO_2]R_2$ (oft Al-haltig), monoklin; Zwillinge nach (100) bezw. $(\bar{1}00)$.

Fig. 295. Hornblende, ähnliche Zusammensetzung wie Augit, monoklin; Zwillinge nach (100).

Fig. 296. Kieselzinkerz, $[SiO_5]^{Zn_2}_{H_2}$, rhombisch hemimorph; Zwillinge nach (001).

Fig. 297. Staurolith, $[SiO_6]_2\,{}^{Al_5}_{Fe}OH$, rhombisch; Zwillinge nach (032).

Fig. 298. Ebenso; Zwillinge nach (232).

Fig. 299. Aragonit, $[CO_3]Ca$, rhombisch; Zwillinge nach (110) bezw. $(\bar{1}10)$.

Fig. 300. Bournonit (Rädelerz), $[SbS_3]^{Cu}_{Pb}$, rhombisch; Zwillinge nach (110).

Fig. 301. Cerussit, $[CO_3]Pb$, rhombisch; Zwillinge nach ⟨110⟩.

Fig. 302. Chrysoberyll, $[Al_2O_4]Be$, rhombisch; Zwillinge nach ⟨031⟩.

Fig. 303. Markasit, $[S_2]Fe$, rhombisch; von oben gesehen; Zwillinge nach (110).

Fig. 304—306. Calcit (Kalkspat), $[CO_3]Ca$, rhomboedrisch holoedrisch; Zwillinge nach $(01\bar{1}2)$ = Fig. 304, nach (0001) = Fig. 305, nach einer Fläche von $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ = Fig. 306.

Fig. 307. Chabasit (Würfelzeolith), $[SiO_6 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca} \cdot 6H_2O$, rhomboedrisch; Zwillinge nach (0001).

Fig. 308. Zinnstein (Kassiterit), SnO_2, tetragonal holoedrisch; Zwillinge nach einer Fläche von ⟨101⟩. Sogenannte Visiergraupen.

Fig. 309. Rutil, TiO_2, tetragonal holoedrisch; dasselbe Zwillingsgesetz wie bei SnO_2.

Fig. 310. Hausmannit, $[Mn_2O_4]Mn$, tetragonal holoedrisch; Fünfling nach ⟨101⟩.

Fig. 311. Magnetit, $[Fe_2O_4]Fe$, kubisch holoedrisch; Zwilling nach (111). Sogenanntes Spinellgesetz.

Fig. 312. Scheelit, $[WO_4]Ca$, tetragonal paramorph; verzwillingt nach ⟨100⟩ und ⟨110⟩, von oben gesehen.

Fig. 313. Diamant, C, scheinbar kubisch hemimorph und dann verzwillingt nach ⟨100⟩.

Fig. 314. Pyrit, $[S_2]Fe$, kubisch paramorph; verzwillingt nach (110), sogenanntes „Eisernes Kreuz“.

Fig. 315. Fluorit, CaF_2, kubisch holoedrisch; verzwillingt nach (111).

12. Die gesetzmäßigen Verwachsungen ungleichartiger Kristalle

Die Molekular- und Kristallbindungskräfte wirken oft nicht nur auf gleichartige Teilchen orientierend, das Kraftfeld ist auch bei der Orientierung von Teilchen anderer Substanzen wirksam. Es entstehen dann die allerdings nicht zu häufigen gesetzmäßigen Verwachsungen ungleichartiger Kristalle.

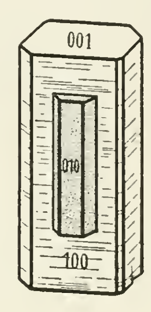


Fig. 316. Gesetzmäßige Verwachsung von Staurolith mit Disthen.

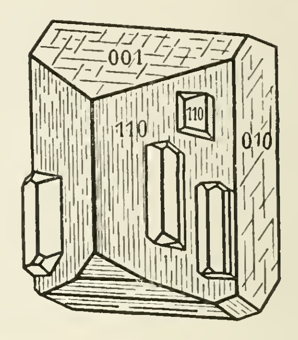
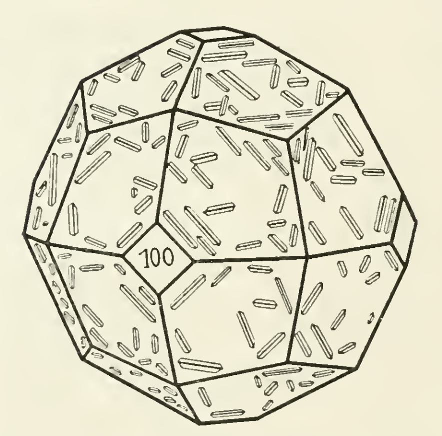


Fig. 317. Gesetzmäßige Verwachsung von Albit mit Orthoklas.



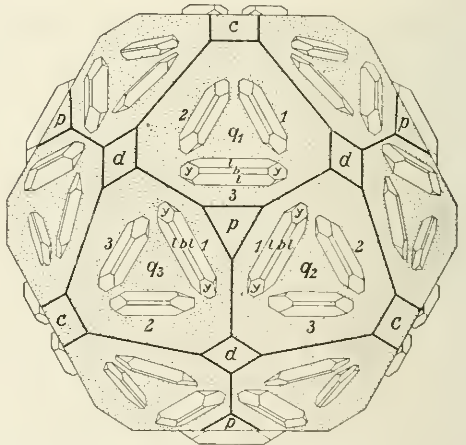


Fig. 318 und 319. Topaskristalle in beziehungsweise auf Granat gesetzmäßig angeordnet. (100) = c und (110) = d des Granates sind nur als Bezugsflächen angegeben. ⟨211⟩ = Hauptform des Granates. Beim Topas b = ⟨010⟩; l = ⟨120⟩; y = ⟨021⟩ (nach *Cahn, Goldschmidt, Schröder*).

Einige Beispiele seien erwähnt. Leicht verständlich sind sie, wenn die Elementargitter beider Substanzen einander ähnlich sind.

So kristallisieren $[CO_3]Ca$ und $[NO_3]Na$ rhomboedrisch mit den Achsenverhältnissen a : c = 1 : 0,8543 bezw. 1 : 0,8297.

Bringt man ein Kalkspatrhomboeder, $[CO_3]Ca$, in eine übersättigte Natriumnitratlösung, so lagern sich auf Kanten und Flächen in paralleler Stellung fast genau gleichgestaltete Salpeterrhomboeder $[NO_3]Na$ ab. Albit $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na}$ und

Orthoklas $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$ sind trotz des Unterschiedes in der Kristallklassenzugehörigkeit (triklin pseudomonoklin und monoklin) sehr ähnlich gebaut.

Albit a : b : c = 0,6335 : 1 : 0,5577; α = 94° 3′, β = 116° 29′, γ = 88° 9′;
Orthoklas a : b : c = 0,6586 : 1 : 0,5558; α = 90°, β = 116° 7′, γ = 90°.

Beide finden sich oft in Verwachsungen mit gemeinsamer (010)-Ebene und paralleler Kante [001] Fig. 316.

Schließlich könnte man zu den gesetzmäßigen Verwachsungen ungleichartiger, aber sehr nahe verwandter Substanzen auch die zonar gebildeten Mischkristalle rechnen. (Siehe Kapitel über Isomorphismus.)

Weitere genetisch leicht zu verstehende gesetzmäßige Verwachsungen sind zwischen polymorphen Modifikationen ein und derselben chemischen Substanz aufgefunden worden. Diese Phänomene können erst später (Kristallchemie) besprochen werden.

Man kennt aber auch gesetzmäßige Verwachsungen von chemisch und kristallographisch sehr fernstehenden Substanzen. z. B. Disthen, triklin ($[Si_2O_5]Al_2$) und Staurolith, rhombisch (Eisenalumosilikat) (gemeinsame Zone [001] und gemeinsames Flächenpaar) Fig. 317, Rutil (tetragonal TiO_2) und Eisenglanz (rhomboedrisch Fe_2O_3) ([001] von Rutil ∥ Kante [110] von Eisenglanz, (110) Rutil ∥ (0001) Eisenglanz) und von einer Reihe anderer Substanzen (Fig. 318, 319).

13. Die Kristallausbildung und die Kristallaggregate

Allseitig von Wachstumsflächen begrenzt können nur Kristalle sein, die sich in einer Mutterlauge schwebend oder dann in einem nachgiebigen Medium ausgebildet haben. Sie erscheinen als eingewachsene, idiomorphe oder automorphe Mineralien.

Haben sie sich auf einer Unterlage aufsitzend in einen freien Raum entwickelt, so heißen sie aufgewachsen. Sie sind nicht vollständig von Wachstumflächen begrenzt (hypidiomorph, autallotriomorph). Kristallaggregate dieser Form heißen Drusen oder, wenn der Hohlraum rundlich ist, Geoden, Mandeln. Die Freiheit der Gestaltentwicklung ist hier schon eine teilweise begrenzte. Durch das gleichzeitige Wachstum vieler Kristalle in einer Mutterlauge oder in einem durch Lösungsumsatz sich verändernden Gestein wird der gleiche Effekt erzielt. Es entstehen schließlich Kristalle ohne Eigenbegrenzungen (xenomorphe oder allotriomorphe Kristalle). Dabei wird aber die von der Richtung abhängige Wachstumsgeschwindigkeit dennoch die allgemeine Formausbildung beeinflussen.

Die Ausbildung ist nach allen Richtungen eine mehr oder weniger äquidimensionale (isometrische, körnige Ausbildung), oder sie führt zu säuligen, schilfartigen, stengeligen bis faserigen, blätterigen bis schuppigen Formen. Die Aggregate selbst können parallelstengelig, radialstengelig oder strahlig, verworrenstrahlig beziehungsweise schuppig sein.

Allseitig radialfaserig und zugleich konzentrisch schalige Bildung mit kugeliger Abschlußfläche bedingen die oolithische, pisolithische oder sphärolithische Textur. Halbkugelige Bildungen ähnlicher Art

führen im Verband zu nierenförmigen bis traubigen Aggregaten. Stalaktitische Bildungen (Eiszapfen usw.) entstehen z. B. durch Verdunstungskristallisation aus einer von einer Decke heruntertropfenden Lösung. Dendritische Formen (wie die Eisblumen am Fenster) entwickeln sich vorzüglich als Überzüge in Klüften oder auf großen Flächen und zeigen oft skelettartige Bildungen mit einem Vorauseilen des Kantenwachstums gegenüber dem Flächenwachstum.

Die Kristallgröße ist außerordentlich wechselnd, bleibt aber oft für bestimmte Vorkommnisse ungefähr konstant. Als phanerokristallin werden Korngrößen bezeichnet, die schon das Einzelindividuum von bloßem Auge erkennen lassen. Ihnen steht die kryptokristalline dichte Ausbildung entgegen, die selbst mikrokristallin oder mikrokryptokristallin sein kann.

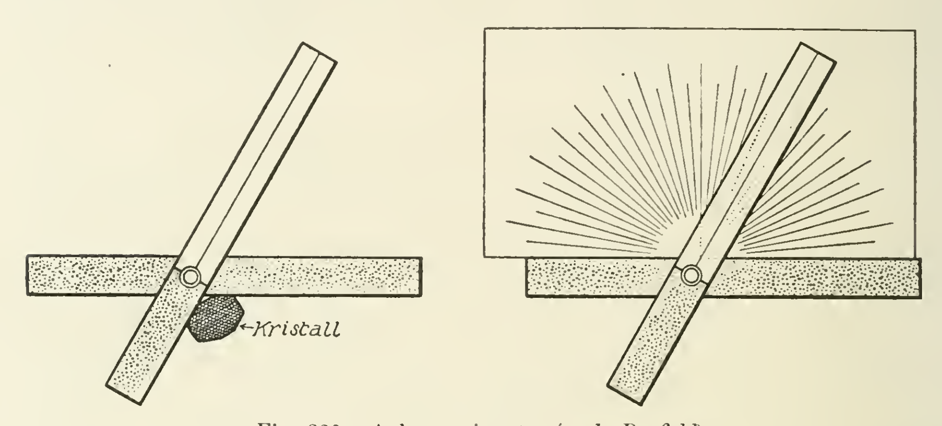


Fig. 320. Anlegegoniometer (nach *Penfield*).

14. Winkelmessung und Kristallberechnung

Zur Feststellung der Symmetrieverhältnisse und der gegenseitigen Flächenbeziehungen der Wachstumsformen von Kristallen sind Winkelmessungen notwendig. Nicht die Größe und Zentraldistanz der Flächen ist für die Beurteilung von Belang, nur die Winkel, welche die Flächen, beziehungsweise ihre Normalen, miteinander bilden, sind wesentliche Elemente.

Instrumente, die zur Messung des Winkels dienen, den zwei Flächen miteinander bilden, heißen Goniometer.

Die einfachste Form ist das von *Carangeau* 1783 erfundene Anlegegoniometer (siehe Fig. 320). Es besteht im wesentlichen aus zwei Schienen, von denen die eine um die andere drehbar ist, und aus einem in 180° eingeteilten, halbkreisförmigen Transporteur. Man paßt den Winkel, den die Schienen miteinander bilden, vollkommen dem Flächenwinkel an, der in einer Ebene senkrecht zur gemeinsamen Schnittkante gemessen wird (s. S. 71), und bestimmt seine Größe mit Hilfe des Transporteurs. Meist besitzt dieser eine doppelte Einteilung (von links nach rechts und von rechts nach links), so

daß Winkel und Supplement (Normalenwinkel) direkt abgelesen werden können. Im allgemeinen werden heute alle Angaben in Form der Normalenwinkel (s. S. 71) gemacht. Die Genauigkeit der Meßmethode mit dem Anlegegoniometer übersteigt nicht einen halben Grad. Zur Erreichung einer solchen Genauigkeit sind schon relativ große und ganz ebenflächig begrenzte Kristalle notwendig.

Ein weit größeres Anwendungsgebiet kommt den Reflexgoniometern zu. Das Prinzip ist folgendes. Man stellt durch Zentrierung und Justierung die wirkliche oder gedachte Schnittkante der Flächen, deren Winkel man messen will, senkrecht auf eine in 360° eingeteilte Kreisscheibe, die einer festen Marke gegenüber zentrisch drehbar ist. Man stellt zuerst die eine Fläche parallel einer bestimmten Richtung und dreht dann, bis die andere Fläche genau dieselbe Lage einnimmt. Der Drehwinkel ist dem Flächenwinkel gleich. Zur Feststellung wirklich paralleler Lagen benutzt man das Prinzip der Reflexion eines Lichtstrahles an einer ebenen Fläche. Es ist hierbei der Einfallswinkel immer gleich dem Ausfallswinkel.

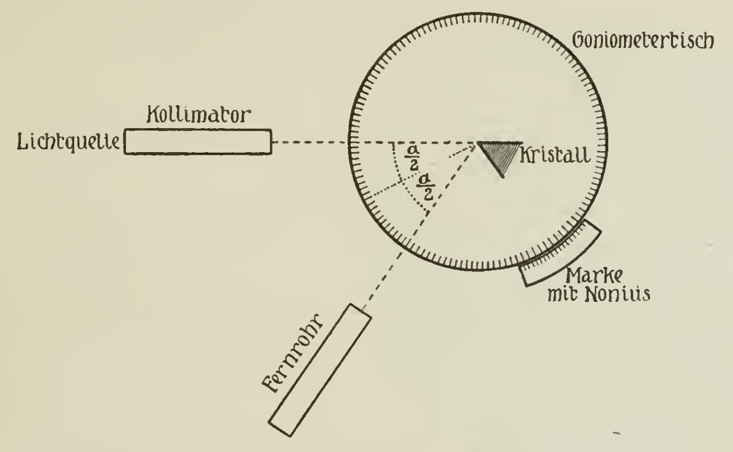


Fig. 321. Prinzip der Winkelmessung mit einkreisigem Reflexgoniometer.

Ein seine Richtung unveränderlich beibehaltender Lichtstrahl wird in einer bestimmten Richtung nur bei ein und derselben Lage der Fläche reflektiert. Hat man diese Reflexionsrichtung bei der ersten Fläche in die Mitte des Gesichtsfeldes eines Fernrohres gebracht, so wird für die zweite Fläche dies nur zutreffen, wenn sie durch die Drehung genau in die ursprüngliche Lage der ersten Fläche gebracht worden ist. Ist der Winkel zwischen ein- und ausfallendem Strahl (Lichtquelle — Kristallfläche und Kristallfläche — Fernrohr) α, so muß die Flächennormale diesen Winkel halbieren. Man bekommt somit den Reflex der zweiten Fläche in die Gesichtsfeldmitte des Fernrohrs, sobald der Normalen auf die zweite Fläche diese Lage (die früher die Normale auf der ersten Fläche einnahm) zukommt.

Der gemessene Drehwinkel ist der Normalenwinkel. Besondere Zentrier- und Justiereinrichtungen gestatten, die Zonenachse im Schnittpunkt der Achse des Beleuchtungs-(Kollimator-)rohres und des Fernrohres senkrecht auf die Ebene dieser beiden Richtungen zu stellen. Es lassen sich dann immer alle Winkel in einer Zone ohne Neuaufkittung des Kristalles messen. Ein Goniometer dieser speziell beschriebenen Art heißt einkreisiges Reflexgoniometer. (Siehe Fig. 321.) *Wollaston* hat 1809 einen ersten Typus konstruiert (vertikaler Kreis, jetzt meist horizontaler Kreis).

Zweikreisige, nach dem Prinzip der Theodolithen konstruierte Reflexgoniometer beginnen nach und nach die einkreisigen zu verdrängen, da für Messungen in

verschiedenen Zonen nicht neu aufgekittet zu werden braucht. (*V. Goldschmidt, V. M. Goldschmidt, E. Fedorow* usw.) Glatte ebene Flächen einer bestimmten, allerdings recht geringen Größe sind Voraussetzung für tadellose Reflexion des Lichtbildes und daraus folgende genaue Einstellung. Rauhe, drusige, fazettierte Flächen geben schlechte Lichtsignale. Vizinalflächenbildungen und Kombinationsstreifung lassen sich häufig durch die Art der Verbreiterung der Lichtsignale und deren Intensitätsverteilung viel eingehender interpretieren, als durch die Beobachtung mit bloßem Auge.

Ein trikliner Kristall besitzt fünf Konstanten, nämlich die Winkel α, β, γ und die Verhältnisse a : b und b : c. Fünf voneinander unabhängige Winkelmessungen genügen zur Bestimmung.

Für monokline Kristalle sind nur drei, für rhombische zwei, für trigonale, hexagonale, tetragonale nur eine Winkelmessung notwendig. Kubische Kristalle besitzen immer $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ a : b : c = 1 : 1 : 1.

Die Aufgaben, aus den Winkeln von Flächen mit bekannten Indizes das Achsenverhältnis zu bestimmen und umgekehrt aus Winkel-

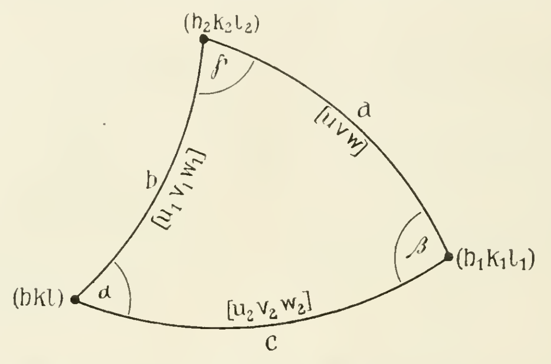


Fig. 322. Sphärisches Dreieck. Beziehung zwischen Kanten- und Flächenwinkeln.

messungen und gegebenem Achsenverhältnis die Indizes der Flächen zu berechnen, sind, wie leicht ersichtlich, rein analytisch-geometrischer Natur. Auf die Berechnungen selbst braucht hier nicht eingegangen zu werden, man wird sie in besonderen Hilfsbüchern (beispielsweise *B. Goßner*: Kristallberechnung und Kristallzeichnung, Leipzig 1914) erläutert finden. Nur auf einige mit der Kugeldarstellung und stereographischen Projektion (s. Seite 70) in Zusammenhang stehende Beziehungen sei hier hingewiesen. Durch drei Flächenpole und die polverbindenden Großkreise wird auf der Kugel ein sphärisches Dreieck bestimmt.

Die Seiten dieses sphärischen Dreiecks sind den Flächenwinkeln (Normalenwinkeln) gleich. So ist in Fig. 322
a = ∡ $(h_1 k_1 l_1)/(h_2 k_2 l_2)$; b = ∡ $(h k l)/(h_2 k_2 l_2)$; c = ∡ $(h k l)/(h_1 k_1 l_1)$.

Die Winkel α, β, γ — die Winkel zwischen den Großkreisen — stellen Zonenachsen —, d. h. Kantenwinkel, dar[1]).

[1]) a, b, c, α, β, γ stehen hier natürlich in keinerlei Beziehung zum Achsenverhältnis und den Achsenwinkeln, sie sind nur Symbole für die betreffenden Winkelwerte.

Nennt man die Zone (h k l) / ($h_2 k_2 l_2$) Zone [$u_1 v_1 w_1$], die Zone (h k l) / ($h_1 k_1 l_1$) Zone [$u_2 v_2 w_2$], die Zone ($h_2 k_2 l_2$) / ($h_1 k_1 l_1$) Zone [u v w], so ist $\alpha = \measuredangle [u_1 v_1 w_1] / [u_2 v_2 w_2]$; $\beta = \measuredangle [u_2 v_2 w_2] / [u v w]$;

$$\gamma = \measuredangle [u v w] / [u_1 v_1 w_1].$$

Die Grnndformeln der sphärischen Trigonometrie lauten nun:

1. Sinussatz: $\frac{\sin a}{\sin \alpha} = \frac{\sin b}{\sin \beta} = \frac{\sin c}{\sin \gamma}$.

2. Cosinussatz:

$$\cos a = \cos b \cdot \cos c + \sin b \cdot \sin c \cdot \cos \alpha$$
$$\cos b = \cos c \cdot \cos a + \sin c \cdot \sin a \cdot \cos \beta$$
$$\cos c = \cos a \cdot \cos b + \sin a \cdot \sin b \cdot \cos \gamma$$

$$\cos \alpha = -\cos \beta \cdot \cos \gamma + \sin \beta \cdot \sin \gamma \cdot \cos a$$
$$\cos \beta = -\cos \gamma \cdot \cos \alpha + \sin \gamma \cdot \sin \alpha \cdot \cos b$$
$$\cos \gamma = -\cos \alpha \cdot \cos \beta + \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos c.$$

Ist das Dreieck rechtwinklig ($\alpha = 90^0$), so resultiert

$$\sin b = \sin a \cdot \sin \beta$$
$$\sin c = \sin a \cdot \sin \gamma$$
$$\cos a = \cos b \cdot \cos c$$
$$\cos \beta = \sin \gamma \cdot \cos b$$
$$\cos \gamma = \sin \beta \cdot \cos c \quad \text{usw.}$$

aus diesen Gleichungen ist zu ersehen, wie aus bekannten Elementen unbekannte berechnet werden können.

Aber auch graphisch, besonders einfach mit Hilfe der stereographischen Projektion, sind derartige Aufgaben lösbar.

Es sollen hier nur die praktischen, nicht die allgemein konstruktiven Methoden kurz erwähnt werden.

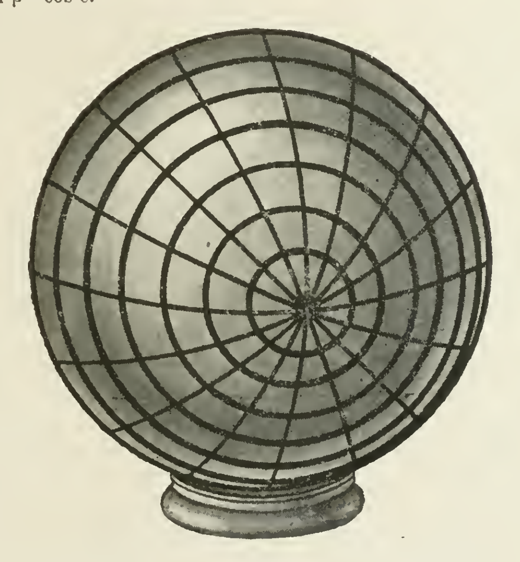


Fig. 323. Netzeinteilung auf der Kugel.

Wir denken uns zunächst auf der Kugel, um vorderste und hinterste Stelle des Äquators als Pole, ein Netz von Meridianen und Breitenkreisen im Abstande von 1^0 zu 1^0 oder 2^0 zu 2^0 konstruiert. Alle auf einem Breitenkreis liegenden Punkte haben dann von den Netzpolen gleichen Abstand. Der Winkel zweier Flächenpole, die auf einem Meridian liegen, ergibt sich offenbar ohne weiteres durch Abzählen der zwischen den Flächenpolen liegenden Breitenkreise. Der Winkel, den zwei Meridiane miteinander bilden, wird durch die Zahl der dazwischenliegenden Meridiane bestimmt (Fig. 323).

Projizieren wir das Gradnetz stereographisch in den Grundkreis, so resultiert eine Fig. 324, das sogenannte Wulffsche Netz. Die Messung von Winkeln zwischen Meridianen und Winkeln von Flächen, deren Projektionspunkte auf einer Meridianprojektion liegen, bleibt sich natürlich gleich.

Das Gradnetz sei jetzt auf der Kugel beweglich gedacht. Wollen wir nun den Winkel zwischen irgend zwei Flächenpolen messen, so müssen wir das Gradnetz (die Kugel stets eng umhüllend) so lange verschieben, bis die Flächenpole auf einen Großkreis, also Meridian, fallen. Dann verfahren wir gleich wie vorher. Ebenso werden wir den Winkel zweier Großkreise sofort messen können, wenn wir das Gradnetz derart verschieben, daß der Schnittpunkt zum Netzpol wird.

Die Beweglichkeit des Gradnetzes können wir wenigstens teilweise in das stereographische Projektionsverfahren übertragen, indem wir auf Pauspapier zeichnen, das um den Grundkreismittelpunkt drehbar auf das Wulffsche Netz gelegt wird. Durch Drehung wird es uns immer gelingen, zwei Flächenpole auf die Projektion eines Großkreises zu bringen, also den Flächenwinkel graphisch zu ermitteln. Direkt ablesbar sind aber von den Zonenwinkeln nur die, deren Zonenkreise sich auf dem Grundkreis schneiden oder deren Zonenkreise Durchmesser darstellen.

Die Eintragung von Flächenpolen in die stereographische Projektion auf Grund von Winkelmessungen ist einfach, sobald von Flächen aus der Zone (h k 0) (deren Pole also auf dem Grundkreis liegen) ausgegangen werden kann. Weiß man, daß eine Fläche ($h_1 k_1 l_1$) von einer Fläche (h k 0) einen Winkelabstand von n^0 besitzt, so braucht man

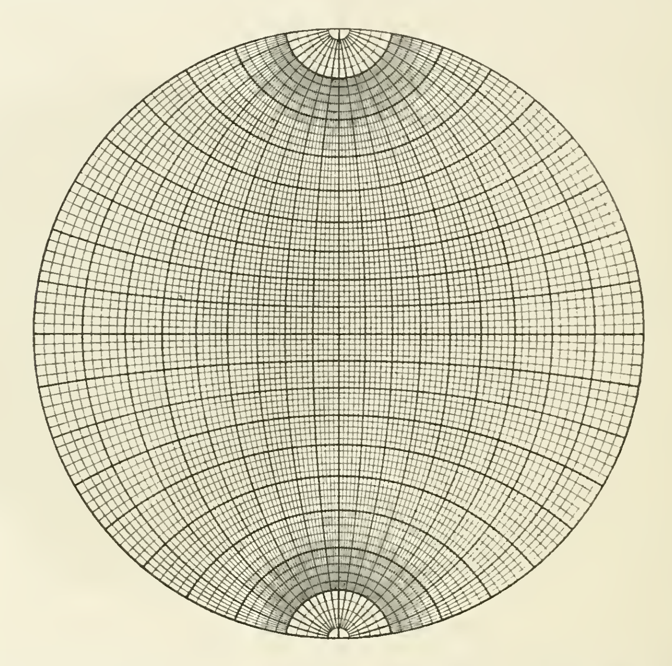


Fig. 324. Stereographische Projektion von Fig. 323. (*Wulff*sches Netz.)

nur durch Drehung (h k 0) in den unteren Netzpol zu bringen und den im gesuchten Abstand liegenden Breitenkreis nachzuzeichnen. Auf diesem Breitenkreis muß irgendwo der gesuchte Flächenpol liegen, man erhält ihn als Schnittpunkt mit einem weiteren Breitenkreis von einer Fläche ($h_2 k_2 0$) aus, oder mit einem bekannten Großkreis, der einem gegebenen Zonenverband entspricht.

Der geometrische Ort eines Winkelabstandes um einen im Innern des Grundkreises liegenden Pol ist ein Kreis, dessen Radius und Mittelpunkt wie folgt gefunden wird. Man bringt durch Drehung den Pol auf den links-rechts verlaufenden Durchmesser, trägt durch Abzählen der Meridiane nach beiden Seiten den gegebenen Winkelabstand ab und erhält so den gesuchten Kreisdurchmesser und durch Halbierung den Kreismittelpunkt.

Winkel zweier im Innern sich schneidender Zonenkreise bestimmt man durch den Winkel den die um 90^0 von ihnen abstehenden Projektionspunkte bilden.

Zur Bestimmung der Achsenabschnitte einer Fläche, also des Achsenverhältnisses bei gegebenen Indizes oder der Indizes bei gegebenem Achsenverhältnis, müssen wir vor allem die Winkel η und ε der Fig. 325 kennen.

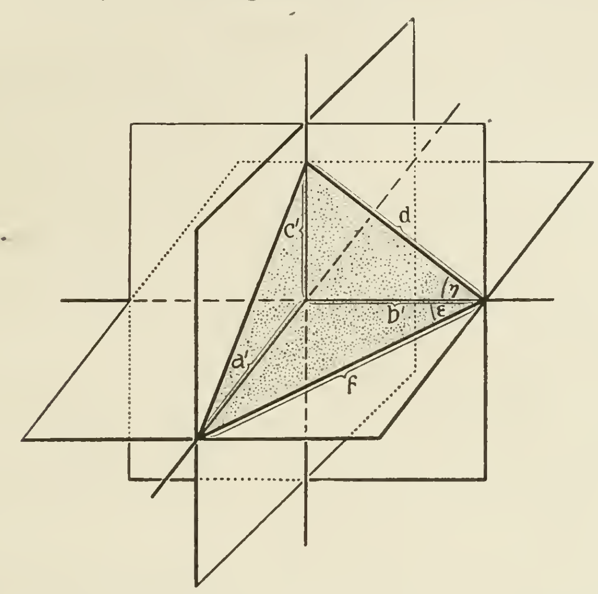


Fig. 325. Die zur Berechnung des Achsenverhältnisses wichtigen Winkel.

Ist das Achsenkreuz rechtwinklig, so ist

$$\operatorname{tg} \eta = \frac{c'}{b'}$$

$$\operatorname{tg} \varepsilon = \frac{a'}{b'}.$$

Ist das Achsenkreuz nicht rechtwinklig, so berechnen sich die beiden Verhältnisse mit Hilfe der Winkel α und γ aus stumpfwinkligen Dreiecken nach den Sätzen der gewöhnlichen Trigonometrie.

Nun ist die Kante b′ Schnittlinie (Zonenachse) der Flächen (001)/(100), die Kante d Schnittlinie (Zonenachse) der Flächen (hkl)/(100), die Kante f Schnittlinie (Zonenachse) von (hkl)/(001).

Den Winkel η finden wir somit als Winkel zwischen den Zonenkreisen (001)/(100) und (hkl)/(100), den Winkel ε als Winkel zwischen den Zonenkreisen (001)/(100) und (hkl)/(001) (siehe Fig. 326 für einen Kristall mit rechtwinkligem Achsenkreuz).

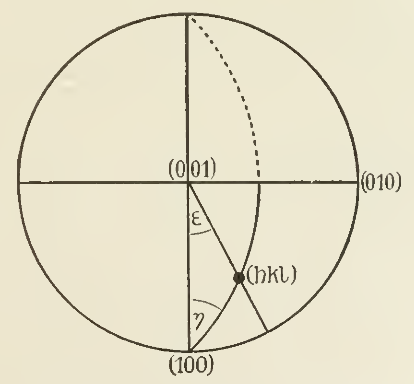


Fig. 326. Die Winkel von Fig. 325 in der stereographischen Projektion bei Kristallen mit rechtwinkeligem Achsenkreuz.

B. Kristallphysik

I. Einleitung

Die physikalischen Eigenschaften eines Kristalles sind naturgemäß von seinem strukturellen Bau abhängig. Dieser besitzt, wie aus dem ersten Kapitel hervorgeht, anisotropen Charakter. Man wird daher im allgemeinen erwarten müssen, daß auch das physikalische Verhalten kristalliner Körper ein richtungsverschiedenes ist. (Beispiele siehe Seite 7.) Nun muß aber berücksichtigt werden, daß dem physikalischen Vorgang an sich eine gewisse „Symmetrie" zukommen kann, und daß es physikalische Eigenschaften gibt, bei denen schlechterdings von einem Richtungselement nicht gesprochen werden kann.

Man nennt physikalische Funktionen, die zur erschöpfenden Charakterisierung nur einen Zahlenwert (ohne irgendwelche, hier sogar sinnlose Richtungsangabe) erfordern, skalare Eigenschaften oder skalare Größen. Gesamtmasse, Gesamtvolumen, spezifisches Gewicht oder Dichte und Temperatur sind derartige Größen.

Im Gegensatz zu ihnen stehen jene physikalischen Eigenschaften, die zur Präzisierung neben einem Zahlenwert die Angabe einer Richtung benötigen, beispielsweise Kohäsion, Härte, Elastizität, Leitfähigkeit, Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Wellenbewegungen, Ausdehnung. Sie heißen vektorielle Eigenschaften (Vektoren) i. w. Sinne und lassen sich gliedern in:

1. vektorielle Eigenschaften im engeren Sinne (Vektoren s. str.);
2. tensorielle Eigenschaften (Tensoren, Bivektoren).

Bei den ersteren muß man zwischen Richtung und Gegenrichtung unterscheiden, bei den letzteren zeigt die Überlegung, daß es keinen Sinn hat, von einseitiger Richtung zu sprechen, beziehungsweise einen Richtungssinn vor dem andern als ausgezeichnet anzusehen.

Es ist beispielsweise durchaus denkbar, daß der dem Eindringen einer Spitze entgegengesetzte Widerstand (Ritzhärte) davon abhängig ist, ob die Spitze in Richtung oder Gegenrichtung fortbewegt wird. Vergleicht man aber, zwecks Feststellung der Ausdehnung, den Abstand zweier Massenteilchen bei einer bestimmten Temperatur mit dem bei einer anderen Temperatur, so wird man das nur im relativen Sinne tun können. Es ist nicht angängig zu sagen, das eine Massenteilchen ist fixiert geblieben und das andere hat sich in einer bestimmten, einseitigen Richtung von ihm entfernt.

Vektoren und Tensoren lassen sich weiter einteilen in einfache oder polare und in solche, denen ein Drehungscharakter, ein Drehsinn zukommt (axiale). Ein Drehsinn senkrecht zu einer Richtung ist nicht mehr einsinnig und verliert seine Bedeutung, sobald dieser Richtung Symmetrieebenen parallel gehen [1]). Währenddem somit die Richtung

[1]) Eine derartige Spiegelebene führt den linken in den rechten Windungssinn über.

eines polaren Vektors eine einseitige Richtung ist, die zugleich Schnittlinie beliebig vieler Symmetrieebenen sein kann, gilt das letzte für den axialen Vektor nicht mehr.

Tensoren sind zweiseitigen Richtungen vergleichbar, die aus einseitigen durch Hinzufügen eines Symmetriezentrums oder einer senkrecht daraufstehenden Digyre ableitbar sind. Besitzen die physikalischen Funktionen einfach (polar) tensoriellen Charakter, so können die Richtungen zugleich Schnittlinien von Spiegelebenen sein, besitzen sie axial tensoriellen Charakter, so darf dies nicht der Fall sein.

Die meisten physikalischen Vorgänge, die wir an Kristallen studieren können, entstehen nun durch Kombination der Einwirkungen von physikalischen Größen, die an sich skalare, vektorielle oder tensorielle Eigenschaften besitzen. Kennen wir diesen Eigencharakter, oder wie wir auch sagen können: die Eigensymmetrie der mitspielenden physikalischen Größen, so müssen wir offenbar imstande sein vorauszusagen, wie sich das Verhalten in den einzelnen Kristallklassen voneinander unterscheidet und ob überhaupt eine bestimmte Symmetrieelementenkombination einen bestimmten physikalischen Vorgang gestattet. Es kann dann auch sein, daß an sich strukturell ungleichwertige Richtungen als solche nicht mehr erkannt werden können, währenddem es unmöglich ist, daß gleichwertige Richtungen jemals verschiedenes Verhalten aufweisen. Ein physikalisches Gesetz muß, darüber besteht kein Zweifel, genau gleich lauten, wenn es auf verschiedene, durch Deckoperationen ineinander überführbare Koordinatensysteme bezogen wird. An einigen Beispielen sollen diese fundamentalen Beziehungen erläutert werden.

Betrachten wir zunächst Vorgänge von sogenanntem zentrisch symmetrischen Charakter, Vorgänge also, bei denen ein Unterschied im Verhalten von Richtung und Gegenrichtung nicht erwartet werden darf. Dann können wir offenbar in bezug auf dieses physikalische Verhalten von vornherein die Klassen nicht mehr voneinander unterscheiden, die durch Hinzufügen oder Weglassen eines Symmetriezentrums auseinander ableitbar sind. Ob dieses Symmetriezentrum kristallgeometrisch vorhanden ist oder nicht, spielt keine Rolle, die Vorgänge verlaufen an sich zentrisch symmetrisch, entsprechend den Symmetriebedingungen derjenigen Klasse, der dies Symmetriezentrum zukommt. Die Untersuchung zeigt, daß die 32 Kristallklassen 11 Gruppen bilden, die sich, abgesehen von vorhandenem oder fehlenden Symmetriezentrum, speziell durch die Art und Zahl der übrigen Deckoperationen voneinander unterscheiden. Sie allein, nicht mehr die Einzelklassen, lassen sich durch das Verhalten bei zentrisch symmetrischen Vorgängen voneinander unterscheiden.

Es fallen nämlich zusammen:

I. Trikline Hemiedrie und Holoedrie . . . . Trikline Gruppe.
II. Monokline Hemiedrie, Hemimorphie und Holoedrie . Monokline Gruppe.
III. Rhombische Hemiedrie, Hemimorphie und Holoedrie . Rhombische Gruppe.
IV. Rhomboedrische (trigonale) Tetartoedrie und rhomboedrische paramorphe Hemiedrie (Hexag. Tetart. II. Art) Pararhomboedrische Gruppe.

V. Trigonale hemimorphe und enantiomorphe Hemiedrie mit rhomboedrischer Holoedrie (Hexag. Holoedr. II. Art) Holorhomboedrische Gruppe.

VI. Trigonal paramorphe hemiedrische Klasse, hexagonal tetartoedrische Klasse I. Art, hexagonal paramorphe hemiedrische Klasse . . . . Parahexagonale Gruppe.

VII. Trigonale Holoedrie (D_{3h}), hexagonal hemimorphe und enantiomorphe Hemiedrie, hexagonal holoedrische Klasse Holohexagonale Gruppe.

VIII. Tetragonal tetartoedrische Klasse I. und II. Art, tetragonal paramorphe Klasse . . . . Paratetragonale Gruppe.

IX. Tetragonal hemimorphe und enantiomorph hemiedrische Klasse, hemiedrische Klasse II. Art, tetragonal holoedrische Klasse . . . . Holotetragonale Gruppe.

X. Kubisch tetartoedrische und paramorphe Klasse . . . ParakubischeGruppe.

XI. Kubisch hemimorphe und enantiomorph hemiedrische Klasse, kubisch holoedrische Klasse . . . . HolokubischeGruppe.

Es gibt nun eine Reihe physikalischer zentrosymmetrischer Vorgänge, die durch ein sogenanntes Tensortripel charakterisiert werden. Die Richtung des maximalen Effektes steht auf der Richtung des minimalen Effektes senkrecht. Auf beiden normal steht eine Richtung mit mittlerem Effekt. Kennt man Lage und Größenart dieser drei wechselweise aufeinander senkrecht stehenden Hauptachsen oder Haupttensoren, so läßt sich das Verhalten in irgendwelcher Zwischenrichtung bestimmen. Konstruiert man nämlich mit den drei Hauptachsen als Achsen ein Ellipsoid, so geben die Radien vom Mittelpunkt des Ellipsoides aus über die Effekte in der betreffenden Richtung Aufschluß.

Jeder Kristall ist bezüglich derartiger Vorgänge vollkommen charakterisiert, wenn Lage und Größenwerte der drei Hauptachsen des Ellipsoides bekannt sind. Ein einziges Ellipsoid dieser Art ist bei konstanten äußeren Bedingungen vorhanden. Die drei Ellipsoidachsen müssen also einzigartigen ein- oder zweiseitigen Richtungen im Kristall entsprechen, denn sonst würden mehrere gleichwertige Ellipsoide verschiedener Lagen vorhanden sein.

Wir können auch sagen, die Ellipsoidsymmetrieelemente müssen mit entsprechenden Kristallsymmetrieelementen zusammenfallen. Ein dreiachsiges Ellipsoid besitzt ein Symmetriezentrum; ferner sind die drei Hauptachsen für das Ellipsoid Digyren, und die Ebenen von je zwei Hauptachsen, die sogenannten Hauptschnittebenen, sind Symmetrieebenen.

Da es sich um zentrosymmetrische Vorgänge handelt, ist aus dem Vorhergehenden sofort ersichtlich, daß höchstens 11 Gruppen gebildet werden können. Eine einfache Überlegung zeigt aber, daß einige dieser Gruppen unter derartigen Verhältnissen gleichfalls nicht voneinander unterscheidbar sind.

In der triklinen Gruppe ist jede Richtung (mit oder ohne Gegenrichtung) eine einzigartige Richtung. Die Lage der drei Ellipsoidachsen bleibt den kristallographischen Achsen gegenüber völlig unbestimmt und muß für jede Kristallart besonders festgelegt werden. Sie wird aber auch mit den im einzelnen variablen äußeren Faktoren (Temperatur, Sondernatur des erzeugenden Vorganges) sich verändern. Diesen letzteren Umstand wollen wir allgemein als Lagen-Dispersion der Ellipsoidachsen bezeichnen.

In der monoklinen Gruppe liegt eine einzigartige (ein- oder zweiseitige) Richtung ein für allemal in der b-Achse, andere Richtungen dieser Art sind nur noch in der senkrecht daraufstehenden Ebene (010), und dort in beliebiger Lage zu finden.

Es muß somit unter allen Umständen eine Ellipsoidhauptachse der b-Achsenrichtung parallel verlaufen, die beiden anderen besitzen gegenüber der a- oder c-Achse beliebige Lage in einer (010) parallelen Ebene.

Die mit der b-Achse übereinstimmende Ellipsoidachse besitzt keine Lagen-Dispersion, den beiden anderen kommt diese zu. Dadurch unterscheidet sich tatsächlich die Gruppe von der triklinen.

In der rhombischen Gruppe sind nur drei selbst aufeinander senkrecht stehende ungleichwertige Richtungen (bezw. Richtung und Gegenrichtung) einzigartig. Es sind die Richtungen der kristallographischen Achsen. Die Ellipsoidhauptachsen müssen mit ihnen unter allen Umständen zusammenfallen; eine Lagen-Dispersion dieser Hauptachsen ist unmöglich. Das ergibt den Unterschied gegenüber triklin und monoklin.

In allen diesen drei Fällen waren nicht zwei der drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen gleichwertig. Die Größenwerte werden daher in den Hauptrichtungen verschieden sein, das Ellipsoid ist dreiachsig (Fig. 327 I).

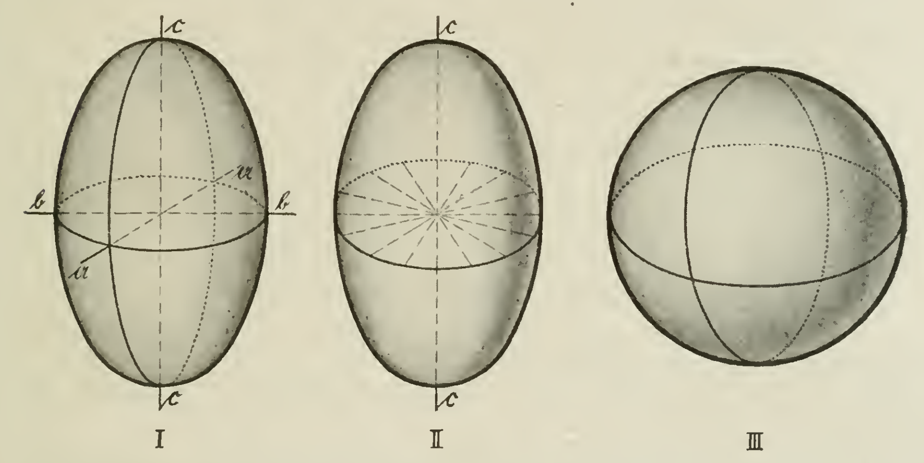


Fig. 327. I = Dreiachsiges Ellipsoid. II = Rotationsellipsoid. III = Kugel.

Betrachten wir nun aber die Gruppen IV—IX, so finden wir, daß sie alle folgendes gemeinsam haben: Eine mehr als zweizählige Achse ist alleinige einzigartige (ein- oder zweiseitige) Richtung. Senkrecht zu ihr gibt es, der Zähligkeit der Achse entsprechend, mehrere nicht 180° miteinander bildende gleichwertige Richtungen. Einen derartigen Bau können wir wirtelig nennen.

Die vielzählige Achse — sie ist überall kristallographische c-Achse — wird zweifellos eine Hauptachse des Ellipsoides werden müssen. Senkrecht dazu muß das Ellipsoid mehrere gleichwertige (Winkel von 120°, 60° oder 90° miteinander bildende) Richtungen besitzen; das ist nur möglich, wenn dieser Schnitt ein Kreis ist, das Ellipsoid ein sogenanntes Rotationsellipsoid wird. Senkrecht zur c-Hauptachse sind dann für den physikalischen Vorgang alle Richtungen einander gleichwertig. Die c-Achse ist, wie man sagt, eine Achse der Isotropie. Kennt man die Größenwerte in Richtung der kristallographischen c-Achse und senkrecht dazu, so ist das ganze Rotationsellipsoid bestimmt. Eine Lagen-Dispersion der Hauptachse oder der Ebene der gleichwertigen Achsen kann natürlich nicht stattfinden. (Siehe Fig. 327 II.)

In allen kubischen Kristallklassen gibt es schließlich nur drei aufeinander senkrecht stehende und jeweilen zweiseitige, allein zusammengehörige Richtungen. Sie sind die kristallographischen Achsen, die alle einander gleichwertig sind. Sie allein

könnten Achsen eines Ellipsoides sein, aber nur eines Ellipsoides mit gleichlangen Hauptachsen. Ein derartiges Ellipsoid ist eine *Kugel*, woraus folgt, daß die Größenwerte der Effekte in *allen* Richtungen gleich sind. Kubische Kristalle müssen sich daher für Vorgänge dieser Art wie isotrope Medien verhalten; eine Abhängigkeit des Verhaltens von der Richtung besteht nicht mehr. (Siehe Fig. 327 III.)

Es resultieren somit in allen Fällen, wo die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Richtung durch ein Ellipsoid bestimmt ist, nur fünf voneinander unterscheidbare Gruppen, nämlich:

A. *Für den betreffenden physikalischen Vorgang im ganzen anisotrop*

I.	*Trikline Gruppe.* Beliebige Lage der Ellipsoidhauptachsen. Vollständige Ellipsoidachsendispersion	Ellipsoid = dreiachsig.
II.	*Monokline Gruppe.* Eine Ellipsoidhauptachse mit der kristallographischen b-Achse übereinstimmend und lagendispersionsfrei, die beiden anderen in beliebiger Lage gegenüber a und c	
III.	*Rhombische Gruppe.* Allgemeine Lage der Hauptachsen bestimmt, parallel dem kristallographischen Achsenkreuz. Keine Ellipsoidachsendispersion in bezug auf die Lage	

IV. *Wirtelgruppe.*

Trigonales (rhomboedrisches) System	Hauptachse des Rotationsellipsoides = krist. c-Achse. Keine Dispersion der Lage	Ellipsoid = Rotationsellipsoid.
Hexagonales „		
Tetragonales „		

B. *Für den betreffenden Vorgang isotrop*

V. *Kubische Gruppe* (System). Das Ellipsoid ist zur Kugel geworden.

In gewissen Fällen, nämlich bei der Kombination eines polaren Tensortripels mit einem axialen Vektor, kann eine die Paragruppen IV, VI, VIII auf Seite 158 umfassende *Parawirtelgruppe* von einer *Holowirtelgruppe* unterschieden werden, so daß sechs Gruppen resultieren.

Ist anderseits ein bestimmter physikalischer Vorgang nur möglich, wenn Richtung und Gegenrichtung sich verschieden verhalten und zu dieser Richtung gleichwertige Richtungen fehlen (beispielsweise Kombination eines polaren Vektors mit einem Skalar), so werden wir die resultierenden Phänomene in keiner der Kristallklassen finden können, denen nicht *einzigartige* und *gleichzeitig einseitige* Richtungen zukommen.

Derartige Richtungen sind nur folgenden Klassen eigen:

1. Triklin hemiedrische (pediale Klasse) = irgend eine Richtung.
2. Monoklin hemimorphe Klasse (monoklin sphenoidische Klasse) b-Achse.
3. Monoklin hemiedrische Klasse (monoklin domatische Klasse) irgend eine Richtung in (010).

4.	Rhombisch hemimorphe Klasse (rhombisch pyramidale Klasse)	c-Achsenrichtung = einzigartige einseitige Richtung.
5.	Trigonal (rhomboedrisch) tetartoedrische Klasse (trigonal pyramidale Klasse)	
6.	Trigonal (rhomboedrisch) hemimorphe Klasse (ditrigonal pyramidale Klasse)	
7.	Hexagonal tetartoedrische Klasse I. Art (hexagonal pyramidale Klasse)	
8.	Hexagonal hemimorphe Klasse (dihexagonal pyramidale Klasse)	
9.	Tetragonal tetartoedrische Klasse I. Art (tetragonal pyramidale Klasse)	
10.	Tetragonal hemimorphe Klasse (ditetragonal pyramidale Klasse)	

Es sind das alle Klassen mit mindestens einem Pedion als Flächenform. Die betreffende einzigartige, einseitige Richtung ist die Pedionnormale.

Diese Beispiele, auf die wir immer wieder zurückgreifen werden, mögen vorläufig zur Demonstration des Satzes genügen:

„Die durch einen physikalischen Vorgang hervorgerufenen Phänomene sind außer von der kristallgeometrischen Symmetrie von der Symmetrie des physikalischen Vorganges abhängig.

Die Kristallphysik ist eines der interessantesten Kapitel der Physik. Währenddem wir beim Studium der Gase und Flüssigkeiten nur statistische Werte ermitteln können, lassen sich an Kristallen die Wirkungen der Bausteine nach den verschiedenen Richtungen sondern. Die Untersuchungen an Kristallen sind daher für die gesamte Molekül-, Atom- und Elektronenphysik von fundamentaler Bedeutung.

Selbstverständlich wird es das Ziel der Kristallphysik sein, die Erscheinungen auf den strukturellen Bau der Kristalle zurückzuführen, die Gesetze vom Diskontinuumsstandpunkt aus zu begründen. Zurzeit ist dies erst zu einem geringen Teil möglich, wenn auch in den letzten Jahren durch *Ewald, Born* und andere tiefe Einblicke in die hier obwaltenden Verhältnisse gewonnen worden sind. Wir werden uns daher mehr mit der rein phänomenologischen Seite der Vorgänge zu befassen haben. Dies um so mehr, als es sich bei einem Lehrbuch der Mineralogie nicht um die Darlegung der den Physiker speziell interessierenden Probleme handelt. Die Kristallphysik ist für die Mineralogie als Sonderwissenschaft insofern von eigenem Wert, als sie lehrt, Mineralien voneinander zu unterscheiden und einzeln zu charakterisieren. Von diesem Prinzip werden wir uns in den nachfolgenden Ausführungen leiten lassen. Nicht verfehlen wollen wir aber, auf die eingehenden und theoretisch durchgearbeiteten Bücher:

Th. Liebisch, Physikalische Kristallographie. Leipzig 1890,

W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluß der Kristalloptik). Leipzig, Teubner, 1910,

P. Groth, Physikalische Kristallographie. Leipzig, Engelmann, 1905,

F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig und Berlin, Teubner, 1906,

J. Beckenkamp, Statische und kinetische Kristalltheorien, 2 Bde. Berlin, Borntraeger, 1915,

nachdrücklich aufmerksam zu machen. Viele komplizierte Erscheinungen von heute noch geringer praktischer Bedeutung werden wir gar nicht zu erwähnen haben, so daß auch nur als Auszug aufgefaßt die nachfolgende Darstellung vom physikalischen Gesichtspunkte aus unvollständig genannt werden muß.

2. Spezifisches Gewicht (Dichte) und Molekularvolumen

Dem spezifischen Gewicht, einem Skalar, kommen bei Kristallen die gleichen Eigenschaften zu wie bei anderen Körpern. Wir können uns daher kurz fassen.

Das spezifische Gewicht ist das Gewicht der Volumeneinheit (1 cm^3) eines Stoffes, wobei als Gewichtseinheit das Gewicht eines cm^3 Wasser bei $+ 4^0$ (Celsius) gilt. Zu jeder spezifischen Gewichtsangabe gehören eine Temperatur- und Druckangabe, auf die sie sich bezieht. Wo nichts besonderes hinzugeschrieben wird, handelt es sich um Zimmertemperatur und gewöhnlichen Atmosphärendruck. Der Auftrieb, den ein Körper in einer Flüssigkeit erleidet und der beim Wägen als Gewichtsverlust gegenüber dem Gewicht in Luft in Erscheinung tritt, ist bekanntlich

gleich dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit *(Archimedes)*. Ist die Flüssigkeit Wasser von 4°, so ist gemäß der Definition der Gewichtseinheit die Anzahl der Gramme des Gewichtsverlustes gleich der Anzahl der cm^3 des Körpervolumens.

Ist G das Gewicht in Luft (in Grammen), V der Gewichtsverlust des gleichen Körpers in Wasser von 4°, so ist

$$s = \text{spezifisches Gewicht} = \frac{G}{V}.$$

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts von Mineralien nach dieser Methode müssen dem Mineral oder Aufhängedraht anhaftende Luftblasen sorgfältig entfernt werden. Auch muß das Mineral frei von Hohlräumen oder Beimengungen sein. Federwagen leisten neuerdings ausgezeichnete Dienste und gestatten, schon an ganz kleinen Splittern ziemlich genaue Bestimmungen vorzunehmen *(Schwarzmann)*.

Das Gewicht des verdrängten Wassers, d. h. das Volumen des Minerals, läßt sich auch mit Hilfe eines Pyknometers (eines geeichten Glasgefäßes) bestimmen, das einmal für sich mit Wasser, ein zweites Mal mit gleichzeitig eingeworfenen, vorher gewogenen Mineralsplittern gefüllt und beide Male gewogen wird.

Ist Gm das Mineralgewicht, Gp das Gewicht des nur mit Wasser von 4° gefüllten Pyknometers, Gs das Gewicht des bei Anwesenheit der Mineralsplitter gefüllten Pyknometers, so ist $V = Gp + Gm - Gs$.

Eine sehr praktische Methode, die gleichzeitig eine Trennung der Mineralpartikelchen nach dem spezifischen Gewicht gestattet, beruht auf dem Umstand, daß ein fester Körper, der schwerer als eine Flüssigkeit ist, untersinkt, ein Körper, der leichter ist, schwimmt, während Schwebezustand sich einstellt, wenn spezifisches Gewicht von Flüssigkeit und festem Körper gleich sind. Findet man eine Flüssigkeit, in der ein Mineralpartikelchen schwebt, so gibt deren spezifisches Gewicht gleichzeitig das des Minerales an. Da die spezifischen Gewichte vieler Mineralien zwischen 2 und 4 liegen, benötigt man schwere Flüssigkeiten, die sich beliebig verdünnen lassen unter gleichzeitiger Herabminderung des spezifischen Gewichtes.

Man wird ein Mineral zunächst in eine Flüssigkeit bringen, auf der es schwimmt, und verdünnt dann so lange, bis es darin zu schweben beginnt (bei weiterer Verdünnung also sinken würde). Dann stellt man das spezifische Gewicht der Flüssigkeit mit Hilfe eines Pyknometers, oder einfacher mittels einer auf dem Aerometerprinzip beruhenden *Westphal*schen Wage fest. Das heißt: man bestimmt den Gewichtsverlust, den ein in die Flüssigkeit getauchter Körper von bekanntem Volumen erleidet. Dieser Gewichtsverlust ist ja gleich dem Gewicht der durch das bekannte Volumen verdrängten Flüssigkeit [1]).

---

[1]) Die spezifischen Gewichte der verdünnten schweren Lösungen lassen sich auch durch Bestimmung des Brechungsindex für Licht (s. Kristalloptik) festlegen, da zu jeder Konzentration ein bestimmter Brechungsindex gehört. So gibt *H. E. Merwin* für Rohrbachsche Lösung bei 20° und Natriumlicht an (Seite 163 unten):

Geeignete Flüssigkeiten sind Lösungen von:

Kaliumquecksilberchlorid (Thouletsche Lösung), spez. Gew. 3,196, mit Wasser verdünnbar.
Methylenjodid (Braunsche Lösung), spez. Gew. 3,32, mit Benzol verdünnbar.
Tetrabromacetylen, spez. Gew. 2,95, mit Toluol oder Xylol verdünnbar.
Bariumquecksilberjodid (Rohrbachsche Lösung), spez. Gew. 3,57.

Sind von einem nicht homogenen Mineralpulver einzelne Mineralien schwerer, andere leichter als eine bestimmte Flüssigkeit, so sinken die ersteren, während die zweiten schwimmen. Man kann sie so voneinander trennen, und die Trennungen können bis zur Homogenität fraktioniert weitergeführt werden.

Von besonderem Interesse sind spezifische Gewichtsbestimmungen bei extrem niedrigen und extrem hohen Temperaturen. Gerade die letzteren sind mineralogisch von Wichtigkeit, weil viele Mineralien unter relativ hohen Temperaturen gebildet wurden. Beide Bestimmungsmethoden verlangen natürlich besondere Apparaturen, die den äußeren Bedingungen angepaßt sind [1]).

Statt des spezifischen Gewichts oder der Dichte wird auch sehr häufig das spezifische Volumen angegeben. Es ist das Volumen der Grammeinheit des betreffenden Stoffes, also gleich $\frac{1}{s}$.

Weit geeigneter für den Vergleich verschiedener Stoffe untereinander ist das Molekularvolumen, das heißt das Volumen eines Grammmoles des betreffenden Minerals. Ist M das Molekulargewicht, so ist das Molekularvolumen M mal größer als das spezifische Volumen. Bezeichnen wir es mit v, so ist $v = \frac{M}{s}$. Ist die Struktur des Kristalles nicht bekannt, können also die wirklichen Konstanten des Elementarparallelepipeds noch nicht angegeben werden, so gibt das Molekularvolumen wenigstens die Größe eines Parallelepipeds an mit drei im Achsenverhältnis zueinander stehenden Kanten von der Richtung der kristallographischen Achsen und einem Inhalt von $6{,}05 \cdot 10^{23}$ Molekülen. $6{,}05 \cdot 10^{23}$ ist die mehrfach bestimmte sogenannte Avogadrosche Zahl, die angibt, wieviele Moleküle in einem Grammmol enthalten sind. Es lassen sich dann aus dem bekannten Achsenverhältnis a : b : c und den Achsenwinkeln α, β, γ die Einzeldimensionen eines derartigen Parallelepipedes berechnen.

Spezifisches Gewicht	Brechungsindex
3,449	1,7686
3,396	1,7590
3,246	1,7312
3,180	1,7195
2,067	1,5148

[1]) Für hohe Temperaturen siehe z. B. *A. L. Day*, *R. B. Sosmann*, *J. C. Hochstetter* N. J. f. Mineralogie, B.-B. XL, 1915, Seite 119.

Man nennt nach *Muthman* und *Becke* die Kanten eines derartigen Parallelepipedes topische Achsen (χ, ψ, ω entsprechend a, b, c).

Zur Berechnung erhält man für trikline Kristalle (b = 1 gesetzt):

$$\chi = a\sqrt[3]{\frac{V}{ac\sqrt[2]{1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma}}};$$

$$\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac\sqrt[2]{1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma}}};$$

$$\omega = c\sqrt[3]{\frac{V}{ac\sqrt[2]{1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma}}}.$$

Die Formel spezialisiert sich:

für monokline Kristalle zu $\chi = a\sqrt[3]{\frac{V}{ac\sin\beta}}$; $\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac\sin\beta}}$; $\omega = c\sqrt[3]{\frac{V}{ac\sin\beta}}$;

für rhombische Kristalle $\chi = a\sqrt[3]{\frac{V}{ac}}$; $\psi = \sqrt[3]{\frac{V}{ac}}$; $\omega = c\sqrt[3]{\frac{V}{ac}}$;

für trigonale und hexagonale Kristalle (hexagonales Parallelepiped) (a_1, a_2, c-Achse)

$$\chi = \frac{\sqrt[3]{\frac{V}{c}}}{\sin 60^0}; \qquad \omega = \frac{c\sqrt[3]{\frac{V}{c}}}{\sin 60^0};$$

für tetragonale Kristalle $\chi = \psi = \sqrt[3]{\frac{V}{c}}$; $\omega = c\sqrt[3]{\frac{V}{c}}$;

für kubische Kristalle $\chi = \psi = \omega = \sqrt[3]{V}$.

Hat man anderseits die auf das Diskontinuum bezogenen Identitätsabstände in Richtung der kristallographischen Achsen bestimmt, so kann man mit Hilfe des Molekularvolumens, d. h. des spezifischen Gewichtes, die Zahl der von einem Elementarparallelepiped absorbierten Moleküle berechnen. Man bestimmt zuerst aus den Identitätsabständen und ihren Winkelbeziehungen das Volumen des Elementarparallelepipeds = e_v und erhält dann nach dem Ansatz

$$e_v : V = x : 6{,}05 \cdot 10^{23}$$

$$x = \frac{e_v \cdot 6{,}05 \cdot 10^{23}}{V} = \frac{e_v \cdot 6{,}05 \cdot 10^{23} \cdot s}{M}.$$

Umgekehrt lassen sich bei bekannter Zahl der Moleküle pro Elementarparallelepiped (n) und bekanntem Verhältnis der Identitätsabstände die absoluten Größen dieser Identitätsabstände bestimmen. Ist das Elementarparallelepiped ein Würfel, so ist beispielsweise die Kantenlänge (a) gegeben durch

$$a = \sqrt[3]{\frac{V \cdot n}{6{,}05 \cdot 10^{23}}}.$$

Die Formeln sind im übrigen denen für die Bestimmung der topischen Achsen durchaus analog. An Stelle von V muß nur $\frac{V \cdot n}{6{,}05 \cdot 10^{23}}$ gesetzt werden. Strukturell ist somit die Kenntnis zweier Größen von

Wichtigkeit, die im Verhältnis des spezifischen Gewichtes zueinander stehen. Sie sind:

1. das Volumen des Elementarparallelepipedes (Elementarvolumen e_v),
2. das Gewicht des Elementarparallelepipedes (Elementargewicht $= \frac{M \cdot n}{6{,}05 \cdot 10^{23}} = e_g$; $s = \frac{e_g}{e_v}$).

Für einige näher untersuchte kubische Mineralien lauten die Werte wie folgt:

Steinsalz (NaCl) $e_v = 17{,}8 \cdot 10^{-23}_{cm^3}$; $e_g = 38{,}7 \cdot 10^{-23}_{g}$;
Sylvin (KCl) $e_v = 24{,}9 \cdot 10^{-23}$; $e_g = 49{,}4 \cdot 10^{-23}$;
Pyrit (FeS) $e_v = 15{,}8 \cdot 10^{-23}$; $e_g = 79{,}2 \cdot 10^{-23}$;
Fluorit (CaF_2) $e_v = 16{,}4 \cdot 10^{-23}$; $e_g = 52{,}0 \cdot 10^{-23}$.

3. Die Spaltbarkeit

In enger Beziehung zur Kristallstruktur, der Massen- und Elektronenverteilung und den zwischen den Teilchen wirksamen Kräften müssen die Erscheinungen der Festigkeit der Kristalle stehen. Es ist ja ganz klar, daß der Zusammenhalt, die Kohäsion, von der Art und dem Charakter des Baugerüstes abhängig ist. In bezug auf Festigkeitserscheinungen muß sich daher jeder Kristall anisotrop verhalten.

Das bekannteste diesbezügliche Phänomen ist die Spaltbarkeit. Durch natürliche oder künstliche mechanische Eingriffe lassen sich viele Mineralien parallel gewissen Ebenen leicht spalten, währenddem eine Trennung nach ebenen Flächen in anderen Richtungen unmöglich ist. Senkrecht zu den Spaltflächen, d. i. den Ebenen, nach denen die Trennung leicht vonstatten geht, müssen offenbar Kohäsionsminima vorhanden sein. In den Spaltflächen selbst werden hingegen der Kohäsion maximale Werte zukommen.

Die Güte der Spaltbarkeit ist bei verschiedenen Mineralien eine verschiedene, manchmal weist auch ein und dasselbe Mineral Spaltbarkeiten verschiedenen Grades auf. Leider ist noch keine Methode gefunden worden, die gestatten würde, diese Gradunterschiede zahlengemäß festzulegen. Wir wissen deshalb auch noch nicht, inwieweit und ob die zur Spaltung nötige Kraft eine Funktion der Richtung innerhalb der Spaltungsebene ist. Die Unterschiede in den Spaltbarkeiten können daher bis jetzt nur roh qualitativ vermerkt werden.

Eine Spaltbarkeit wird höchst oder sehr vollkommen genannt, wenn sie außerordentlich leicht vonstatten geht und durchaus ebene Spaltflächen erzeugt, die das Licht ausgezeichnet reflektieren. Da schon relativ schwache Erschütterungen eine Loslösung im Kristall parallel diesen Ebenen vorbereiten, sieht man durch die Mineralien Blätterdurchgänge in den betreffenden Richtungen gehen. An diesen wird eindringendes Licht ebenfalls mit hohem Glanz reflektiert, und durch Interferenz entstehen dann häufig Farbenerscheinungen. (Siehe Kristalloptik.)

Derartigen hohen Glanz mit Interferenzfarben nennt man Perlmutterglanz. Perlmutterglanz auf Spaltflächen, oder bei Fehlen von Interferenz Diamantglanz, sind im allgemeinen bei durchsichtigen Mineralien Kennzeichen sehr vollkommener Spaltbarkeit. Es lassen sich dann auch oft sehr dünne Spaltblättchen herstellen, die Spaltbarkeit scheint eine unbegrenzte zu sein. (Verwendung der Spaltblätter als Marienglas usw. bei Gips, Glimmer usw.)

Eine vollkommene, deutliche oder gute Spaltbarkeit ist gleichfalls noch relativ leicht erzeugbar. Die Spaltflächen sind noch eben, der Glanz etwa wie bei Fensterglas (Glasglanz).

Unvollkommene oder undeutliche Spaltbarkeiten weisen auf ein sehr schwaches Kohäsionsminimum senkrecht zu den Spaltflächen hin (die kaum als ebene, größere Flächenstücke erhalten werden).

Besitzt ein Mineral, wie z. B. Quarz, keine einigermaßen deutliche Spaltbarkeit, oder bricht es in anderer Richtung, so ist die Bruchfläche muschelig, splitterig usw., der Glanz ölig oder fettig (Fettglanz).

Alle diese Abstufungen sind aber mehr individuell zu verstehen; was wir bei einem Mineral sehr vollkommen nennen, wird bei einem andern vielleicht nur als vollkommen bezeichnet. Die Gesamtfestigkeitsverhältnisse (Sprödigkeit, Zähigkeit usw.) sind ja für jede Kristallart andere.

Finden wir in einem Mineral senkrecht zu einer bestimmten Richtung eine gewisse Spaltbarkeit, so müssen naturnotwendig Spaltbarkeiten des gleichen Grades senkrecht zu allen gleichwertigen Richtungen vorhanden sein. Als Spaltform bezeichnen wir die von allen gleichwertigen Spaltflächen begrenzte Form. Da zu jeder Spaltfläche eine parallele Gegenfläche abgespalten werden kann, lassen sich hinsichtlich der Spaltformen nur die elf auf Seite 157 erwähnten Gruppen von Kristallklassen unterscheiden. In Wirklichkeit ist auch dies nicht möglich, da die Erfahrung folgendes lehrt:

1. Die Spaltflächen sind Flächen mit einfachen rationalen Indizes.
2. Sehr häufig stehen sie auf Symmetrieelementen senkrecht oder gehen solchen parallel.
3. In denjenigen Kristallsystemen, wo die Einheitsfläche beliebig gewählt werden kann, hat man meistens eine allfällig vorhandene, alle Koordinatenachsen schneidende Spaltfläche aus Zweckmäßigkeitsgründen zur Einheitsfläche gewählt. Denn unabhängig von der äußeren Wachstumsform läßt sie sich an ein und derselben Mineralart künstlich jederzeit erzeugen, sie ist somit eine Bezugsfläche ersten Ranges.

In der Tat waren es die Spaltbarkeitsphänomene, die *Hauy* zuerst überzeugten, daß Kristalle der gleichen Art übereinstimmende Struktur besitzen müssen. Die dem Aussehen nach so verschiedengestaltigen Kalkspatkristalle (Calcitkristalle) der Abbildungen 12—20 Seite 15 zeigen beispielsweise alle ein und dieselbe Spaltform, ein Rhomboeder mit dem Polkantenwinkel von 101° 55′. Die Fläche dieses Rhomboeders ist daher ohne weiteres zur Einheitsfläche $(10\bar{1}1)$ gewählt worden. Erst die allerneuesten strukturellen Untersuchungen haben gezeigt, daß die betreffende Fläche in bezug auf das einfachste Elementarrhomboeder nicht Einheitsfläche ist.

In Berücksichtigung dieser drei Punkte wird es verständlich, daß Flächen (h k l) und Flächen (h k 0) sehr selten oder gar nicht als einigermaßen deutliche Spaltflächen ausgebildet sind. Nun sind aber alle Formen mit Ausnahme von ⟨h k l⟩ und ⟨h k 0⟩ der Paragruppen von Seite 157/158 denen der entsprechenden Hologruppen äußerlich gleich. Eine Unterscheidung der beiden zentrisch symmetrischen Unterabteilungen der trigonalen, hexagonalen, tetragonalen und kubischen Kristallsysteme mittels Spaltformen ist somit praktisch nicht immer möglich.

Wie bei den Wachstumsformen unterscheidet man geschlossene von offenen Spaltformen. Nach den Formen werden die Spaltbarkeiten als pinakoidal, prismatisch, bipyramidal, oktaedrisch, hexaedrisch, dodekaedrisch usw. bezeichnet.

Besitzt ein Mineral mehrere Spaltformen, so lassen sich durch Spaltung Körper herstellen, die Kombinationen von ihnen darstellen. Meist schon am verschiedenen Glanz der Flächen können sie von einfachen Formen unterschieden werden.

Beispielsweise besitzt der rhombisch holoedrisch kristallisierende Anhydrit ($CaSO_4$) drei pinakoidale Spaltbarkeiten nach ⟨100⟩, ⟨010⟩ und ⟨001⟩. Durch Spaltung lassen sich somit würfelartige Körper herstellen. Eine Spaltbarkeit ist aber viel schlechter als die beiden anderen, der Glanz auf den zugehörigen Spaltflächen bedeutend geringer. Eine Verwechselung mit hexaedrischer, auf das kubische Kristallsystem beschränkter Spaltbarkeit ist somit ausgeschlossen.

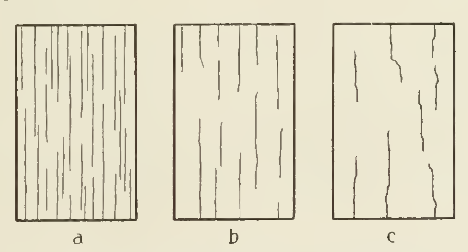


Fig. 328. a = sehr vollkommene bis vollkommene, b = gute, c = gute bis schlechte Spaltbarkeit.

Stellt man von Mineralien mit guter Spaltbarkeit dünne Platten her, so erzeugt die mechanische Beanspruchung meist Spaltrisse parallel den Spaltflächen. Diese Spaltrisse gestatten die kristallographische Orientierung, sie sind Bezugsrichtungen ersten Ranges. Bei guter Spaltbarkeit sind sie eng geschart und ganz geradlinig, bei schlechter Spaltbarkeit nur kurz geradlinig oder unregelmäßig und weiter auseinander stehend. Ganz unregelmäßige, eine gewisse Richtung nur begünstigende Risse werden Absonderungen genannt (Fig. 328).

Je nach der Lage der Schnittebene und der Art der Spaltform ist nur ein System von Parallelrissen oder sind mehrere sich durchkreuzende Systeme erkenntlich.

Einige Beispiele sollen dies verdeutlichen. (Figuren 329.)

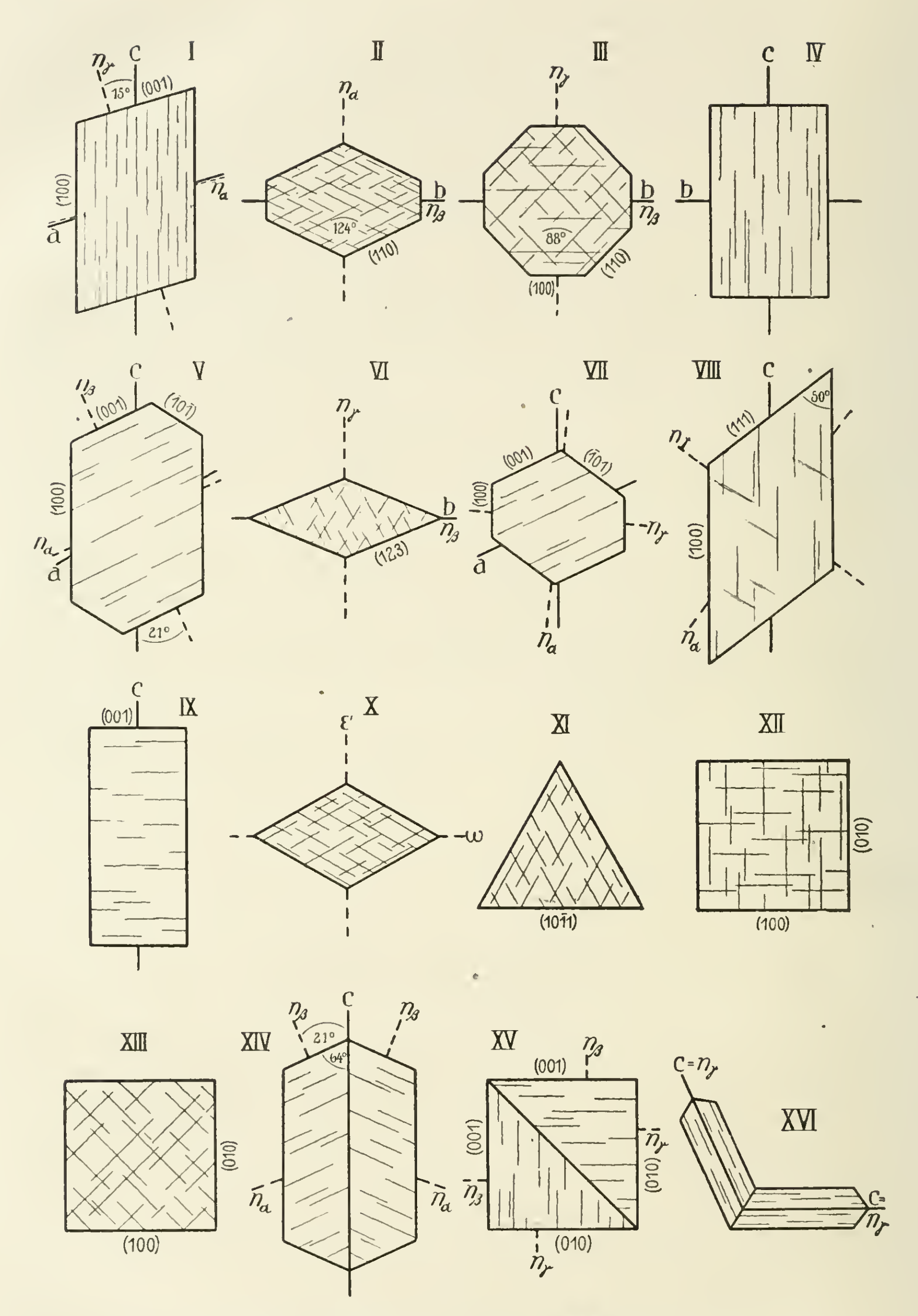


Fig. 329. Spaltrisse auf Flächen verschiedener Mineralien und ihre Lage zu ausgezeichneten optischen Richtungen (zum Teil nach *Weinschenk*).

Nähere Erläuterungen zu Fig. 329

I. Spaltrisse ‖ ⟨110⟩ auf (010) von Strahlstein (Hornblende) (monoklin).
II. Spaltrisse ‖ ⟨110⟩ auf einem Schnitt senkrecht zur c-Achse bei Hornblenden (monoklin).
III. Spaltrisse ‖ ⟨110⟩ auf einem Schnitt senkrecht zur c-Achse bei Augiten (rhombisch oder monoklin).
IV. Spaltrisse ‖ ⟨110⟩ auf (100) von rhombischem Augit.
V. Spaltrisse ‖ ⟨001⟩ auf (010) des Kalifeldspates Sanidin (monoklin holoedrisch).
VI. Spaltbarkeit ‖ ⟨110⟩ auf Querschnitt durch Titanit der Gestalt von Figur 199 (monoklin holoedrisch).
VII. Spaltbarkeit ‖ ⟨001⟩ auf (010) von Epidot (monoklin holoedrisch).
VIII. Spaltbarkeit parallel c und Faserbruch nach $\langle\bar{1}11\rangle$ auf (010) von Gips (monoklin holoedrisch).
IX. Spaltbarkeit ‖ ⟨0001⟩ auf Fläche $(h\,k\,\bar{i}\,0)$ eines hexagonalen Kristalles (schlechte Spaltbarkeit dieser Art beispielsweise bei Apatit).
X. Spaltbarkeit nach $\langle 10\bar{1}1\rangle$ auf $(10\bar{1}1)$ von Calcit (rhomboedrisch holoedrisch).
XI. Spaltbarkeit nach $\langle 10\bar{1}1\rangle$ auf (0001) von Calcit (rhomboedrisch holoedrisch).*
XII. Spaltbarkeit nach ⟨100⟩ auf (001) eines kubischen Minerals (z. B. Steinsalz).
XIII. Spaltbarkeit nach ⟨111⟩ auf (001) eines kubischen Minerals (z. B. Fluorit).
XIV. Spaltbarkeit nach ⟨001⟩ auf (010) eines Karlsbader Zwillings von Orthoklas (monoklin).
XV. Spaltbarkeit nach ⟨001⟩ auf (100) eines Bavenoer Zwillings von Orthoklas.
XVI. Spaltbarkeit nach ⟨110⟩ in Schnitt parallel c durch Rutilzwilling nach (101) (tetragonal holoedrisch).

* In Fig. XI sind aus Versehen der vorderen Kante parallele Risse nicht gezeichnet.

Die letzte Figur zeigt, wie durch das schiefwinkelige Zusammentreffen von Spaltbarkeiten gleichen Grades längs einer Zwillingsnaht Zwillinge im Schnitt erkannt werden können.

In Tabelle 14 sind schließlich einige wichtige Spaltbarkeiten von Mineralien zusammengestellt, man wird das unter 1, 2, 3 Seite 166 Gesagte bestätigt finden.

Mit der Spaltbarkeit können verwechselt werden schalige Absonderungen, die bei einzelnen Mineralien (z. B. Diallag (Augitart) parallel ⟨100⟩) auftreten. Diese stellen dann für die Mineralart kein konstantes, sondern ein mit der Ausbildung variables Merkmal dar.

Bereits *Bravais* versuchte (in Umdeutung *Hauy*scher Theorien) die Spaltflächen mit der diskontinuierlichen Struktur in Beziehung zu setzen. Es herrscht eine gewisse Übereinstimmung zwischen den häufigsten Wachstumsflächen und den Spaltflächen. Beide aufeinander bezogen stellen Flächen mit einfachen rationalen Indizes dar. Doch ist nicht notwendig, daß eine gute Spaltform häufige Wachstumsform ist.

So kristallisiert beispielsweise Fluorit weit vorwiegend in Würfelform, ist aber vollkommen spaltbar nach dem Oktaeder. Die Wachstumsformen sind ja auch bei ein und demselben Mineral sehr von den Bildungsbedingungen abhängig, wie die verschiedenen Ausbildungsweisen (siehe z. B. für Kalkspat Seite 20) zeigen, währenddem die Spaltformen sich gleich bleiben.

Tabelle 14. Spaltbarkeiten

Triklines System	Alle Spaltbarkeiten pinakoidal	Plagioklase nach ⟨010⟩ und ⟨001⟩. (Schwach schiefwinkelig; daher der Name!). Disthen nach ⟨100⟩ vollkommen. Rhodonit nach ⟨110⟩ und $\langle 1\bar{1}0\rangle$, wie Augit, doch aus 2 Spaltformen bestehend!
Monoklines System	Spaltbarkeit pinakoidal oder prismatisch	Pinakoidal: Glimmer, Chlorit, Talk höchst vollkommen nach ⟨001⟩. Gips sehr vollkommen nach ⟨010⟩. Wolframit vollkommen nach ⟨010⟩. Epidot vollkommen nach ⟨001⟩, deutlich nach ⟨100⟩. Stilbit sehr vollkommen nach ⟨010⟩. Orthoklas vollkommen nach ⟨010⟩ und ⟨001⟩ (rechtwinklig aufeinanderstehend, daher der Name). Prismatisch: Augit, Hornblende gut nach ⟨110⟩ (siehe Figuren). Titanit undeutlich (? schalige Absonderung) nach ⟨110⟩. Gips nach $\langle \bar{1}11\rangle$ (Faserbruch).
Rhombisches System	Spaltbarkeit pinakoidal, primatisch oder selten bipyramidal	Pinakoidal: Auripigment sehr vollkommen nach ⟨010⟩. Anhydrit nach allen drei Pinakoiden verschiedenen Grades. Baryt, Cölestin sehr vollkommen nach ⟨001⟩, weniger vollkommen bei Anglesit. Sillimanit vollkommen nach ⟨010⟩. Topas gut nach ⟨001⟩. Olivin nicht sehr deutlich nach ⟨100⟩ und ⟨010⟩. Aragonit deutlich nach ⟨010⟩. Prismatisch: Aragonit deutlich nach ⟨110⟩. Baryt und Verwandte vollkommen nach ⟨110⟩. Andalusit gut nach ⟨110⟩. Bipyramidal: Kaum deutlich bei Schwefel.
Rhomboedrisches System	Spaltbarkeit vorwiegend rhomboedrisch, pinakoidal; selten hexagonal prismatisch oder dihexagonal prismatisch bezw. hexagonal bipyramidal	Pinakoidal: Brucit sehr vollkommen nach ⟨0001⟩; ähnlich Antimon, Wismut. Graphit höchst vollkommen nach ⟨0001⟩. Rhomboedrisch: Kalkspat und Verwandte vollkommen nach $\langle 10\bar{1}1\rangle$.
Hexagonales System	Spaltbarkeit, wenn vorhanden, vorwiegend pinakoidal, seltener hexagonal prismatisch oder hexagonal bipyramidal	Beryll nach ⟨0001⟩. Apatit undeutlich nach ⟨0001⟩ und $\langle 10\bar{1}0\rangle$. Pyromorphit undeutlich nach $\langle 10\bar{1}1\rangle$.
Tetragonales System	Spaltbarkeit pinakoidal oder tetragonal prismatisch bis bipyramidal	Pinakoidal: Apophyllit sehr vollkommen nach ⟨001⟩, ebenso Uranit. Prismatisch: Rutil nach ⟨100⟩ und ⟨110⟩. Skapolith nach ⟨110⟩ undeutlich, wie nach ⟨100⟩. Bipyramidal: Anatas nach ⟨111⟩, überdies auch nach ⟨001⟩. Scheelit nicht sehr deutlich nach ⟨101⟩.
Kubisches System	Spaltbarkeit hexaedrisch, oktaedrisch oder rhombendodekaedrisch	Hexaedrisch: Bleiglanz, Kochsalz, Sylvin (sehr vollkommen bis vollkommen). Pyrit unvollkommen. ⟨100⟩. Oktaedrisch: Diamant, Fluorit sehr vollkommen. Cuprit gut. ⟨111⟩. Dodekaedrisch: Zinkblende sehr vollkommen. ⟨110⟩.

Nun haben wir bereis früher gesehen, daß aus der Raumgittervorstellung folgt, daß viele wichtigste Wachstumsflächen relativ stark belastete Flächen sind. Gerade dies erscheint aber von vornherein sehr wahrscheinlich für Spaltflächen. Je dichter eine Massenebene mit Massenteilchen besetzt ist, um so stärker werden diese gegenseitig aufeinander einwirken, um so größer wird die Kohäsion in der Ebene selbst sein. Ziehen wir ein Massengitter von der Form des einfach primitiven Elementargitters in Betracht, so folgt aus der Formel auf Seite 67, daß die Abstände zweier Massenebenen der Belastung beziehungsweise Besetzungsdichte umgekehrt proportional sind. Die stärkst belasteten Ebenen besitzen daher die größten Abstände voneinander, senkrecht zu ihnen scheint der Zusammenhang am geringsten zu sein. Das sind aber alles Faktoren, die a priori den Spaltflächen zugeschrieben werden müssen. *Bravais* glaubte daher, ohne weiteres annehmen zu dürfen, daß man mit Hilfe der Spaltflächen die am stärksten belasteten Massenebenen bestimmen könne, da die beste Spaltfläche stets die am dichtesten mit Massenteilchen besetzte Ebene sei.

Ist das Verhältnis der Identitätsabstände in Richtung der kristallographischen Achsen bekannt, so läßt sich, vorausgesetzt, daß nur ein Massenteilchen pro Elementarparallelepiped vorhanden ist, die Reihenfolge aller Ebenen hinsichtlich ihrer Belastung L und des Abstandes δ aus der Formel Seite 67 berechnen.

Umgekehrt kann man aus dem Vorhandensein von Spaltflächen (bei Gültigkeit der *Bravais*schen Annahmen) ersehen, ob ein Achsenverhältnis als Identitätsabstandverhältnis glücklich gewählt ist.

Tritt das Massenteilchen in flächenzentrierten oder innenzentrierten Gittern auf, so ändert sich die Reihenfolge der Flächen hinsichtlich Belastung und Abstand.

Es ist beispielsweise im kubischen System bei einfach primitivem Elementarwürfel (100) die stärkst belastete Ebene, beim innenzentrierten Elementarparallelepiped (110), beim allseitig flächenzentrierten Würfel (111). In den andern Kristallsystemen muß noch das Verhältnis der Identitätsabstände in Rechnung gestellt werden.

Im Anschluß an diese *Bravais*sche Annahme haben französische Kristallographen versucht, auf Grund der Spaltbarkeitsdaten den einzelnen Kristallarten Gitter zuzuordnen. Dabei wurden im Vergleich zu den Wachstumsflächenhäufigkeiten allerlei Unregelmäßigkeiten wahrgenommen, die erst heute ihre prinzipielle Aufklärung gefunden haben.

Bravais glaubte nämlich, daß die Molekülabstände in Kristallen von ganz anderer Größenordnung seien als die Atomabstände, daß für die Spaltbarkeitsbewertung nur die ersteren in Frage kämen. Er brauchte daher nur einerlei Punktarten, die den Molekülschwerpunkten entsprechenden, zu berücksichtigen. Was manche Forscher, wie z. B. *P. v. Groth* und *J. Beckenkamp*, schon seit langem vertreten, ist aber durch neuere strukturelle Untersuchungen bestätigt worden, bereits die Atomabstände sind von der ungefähren Größenordnung der Identitätsabstände (10^{-8} cm). Es muß daher zur Untersuchung der Belastungsreihenfolge der Ebenen bereits die Einzelatomlage verwendet werden. Dadurch kompliziert sich bei Verbindungen die Fragestellung natürlich außerordentlich. Die der Translationsgruppe (Raumgitterart) zukommenden Eigen-

tümlichkeiten können durch besondere Atomlagen in ihr Gegenteil verwandelt werden, es folgen in einer Richtung nicht nur einerlei, sondern verschiedenerlei belastete Ebenen aufeinander usw.

Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden, doch muß erwähnt werden, daß es unter diesen Umständen unwahrscheinlich wird, daß die Belastungs- und Abstandszahlen allein über den Spaltbarkeitswert entscheiden. Die eigentlichen Kristallbindungskräfte gehen aller Wahrscheinlichkeit nach von Ionen, Radikalen oder Molekülschwerpunkten aus. Sie sind in gewissem Sinne den Hauptvalenzen vergleichbar. Man sollte nun erwarten, daß eine sehr vollkommene Spaltbarkeit parallel denjenigen Ebenen geht, die mehrere dieser Hauptvalenzrichtungen enthalten, so daß bei der Spaltung wenige zerrissen werden. Auch sollte bei ausgezeichneter Spaltbarkeit zwischen den Massenebenen ein extrakomplexarer Raum vorhanden sein, so daß innerkomplexartige Bindungen der Bildung der Spaltfläche nicht im Wege stehen.

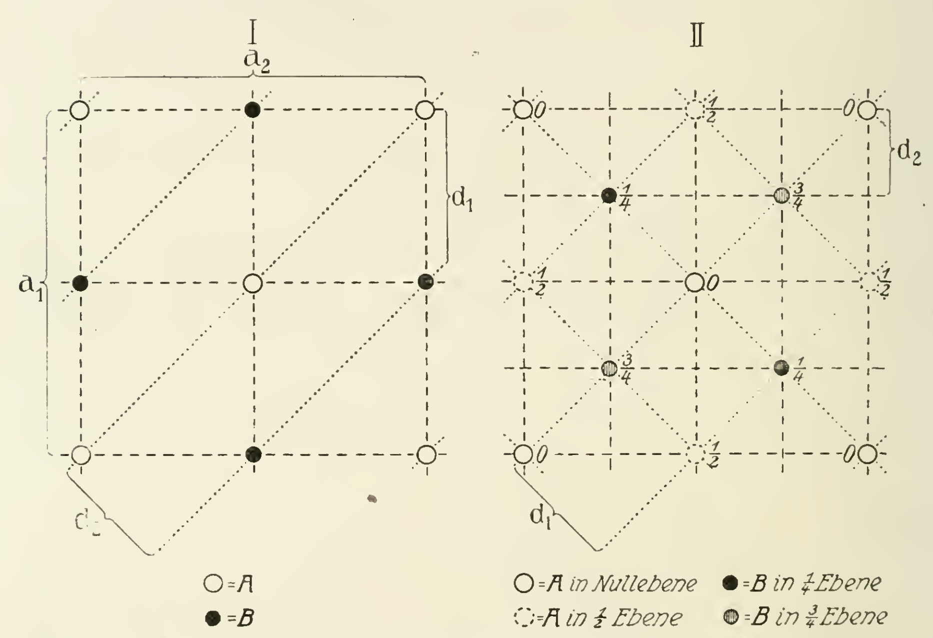


Fig. 330. I. Massenebenenabstand im Typus Steinsalz (I) und im Typus Zinkblende (II). Projektion der Massenverteilung auf (001). In I $d_1 > d_2$. In II $d_1 > d_2$.

Noch ist das Erfahrungsmaterial zu gering, um allgemeine Schlüsse zu ziehen, es wird daher zweckmäßiger sein, an zwei einfachen Beispielen darzutun, daß tatsächlich eine Beziehung zwischen diskontinuierlicher Struktur und Massenverteilung besteht.

Wir denken uns die Atomschwerpunkte auf eine von den Spaltflächen geschnittene Ebene projiziert, die gestattet, die Abstände von Massenebenen in verschiedenen einfachen Richtungen untereinander zu vergleichen.

1. Typus Steinsalz (NaCl), Sylvin (KCl), Bleiglanz (PbS); kubisch holoedrisch. A = Na bezw. K oder Pb; B = Cl bezw. S.
   (Siehe perspektivische Figur Seite 65 und Fig. 330 I.)

Man erkennt, daß die (100)- bezw. (010)-(001)-Massenebenen größeren Abstand bei starker Belastung aufweisen als die (110)- oder (111)-Ebenen. Die Hauptbindungskräfte (kürzeste Abstände zwischen den Ionen) besitzen die Richtung der Koordinaten-

achsen, liegen also pro Ion zu Vieren in den Würfelebenen. In der Tat ist der Würfel ausgezeichnete Spaltform.

2. Typus Zinkblende (ZnS), kubisch hemimorph (Fig. 330 II).

Die den Punkten beigeschriebenen Zahlen geben die c-Koordinaten der auf (001) projizierten Punkte an.

(Perspektivische Figur siehe Seite 66.)

Hier kommt den in Diagonalen schneidenden Ebenen, insbesondere (110) in bezug auf Belastung und Abstand höherer Spaltwert zu als den Würfelflächen. Es ist das Rhombendodekaeder tatsächlich Spaltform.

In dem ähnlich gebauten Diamant (A und B = C-Atome) sowie im Fluorit (alle $\frac{1}{4}$- und $\frac{3}{4}$-Diagonalpunkte = F; A = Ca) ist hingegen $\langle 111 \rangle$ Spaltform, nicht aber der Würfel.

4. Die mechanischen Translationen

In manchen Kristallen sind innere Verschiebungen (Translationen) parallel bestimmten Ebenen in bestimmten Richtungen möglich.

Das von *Reusch* entdeckte Phänomen ist hauptsächlich von *Mügge* und *Johnsen* eingehend untersucht worden. Parallel den Translationsebenen T lassen sich in der Translationsrichtung t die Massenebenen leicht gegeneinander verschieben, ohne daß der Gesamtzusammenhang verloren geht (Fig. 331). Es ist somit ein wesentlicher Unterschied zwischen Spaltflächen und Translationsflächen vorhanden. Wenn auch die letzteren ebenfalls Flächen mit einfachen rationalen Indizes sind, so brauchen sie nicht mit Spaltflächen zusammenzufallen. Die Dicke translatierter Schichten ist verschieden. Von *Johnsen* wurden noch Dicken von 0,7 bis 0,45 μ erkannt. Selbstverständlich treten auch hier wieder Translationen in allen gleichwertigen Richtungen auf.

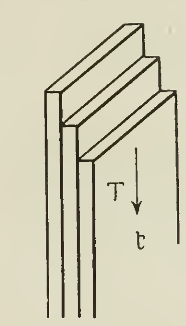


Fig. 331.
Mechanische Translationen.
Translationsebene T
mit Translationsrichtung t.

Einer tabellarischen Zusammenstellung von *Johnsen* seien folgende Beispiele entnommen (siehe Seite 174 oben).

Durch derartige innere Parallelverschiebungen kann sich ein Mineral mechanischen Eingriffen gegenüber in gewissem Sinne plastisch verhalten. Wir können uns einen Kristall mit ausgezeichneten Translationsebenen als ein Paket Papierblätter vorstellen, die Blattfläche würde der Translationsebene entsprechen. Ein derartiges Paket läßt sich, infolge Verschiebung der Blätter gegeneinander, leichter biegen als eine gleich dicke homogene Schicht. Die Biegung wird die höchsten Beträge erreichen für eine in der Translationsebene liegende Richtung senkrecht zur Translationsrichtung. Manche gebogenen Kristalle werden, indem sie sich parallel zu Translationsflächen verschoben, translatierend deformiert worden sein. (Antimonit, Kochsalz, Eis.)

Tabelle 15. Translationen

Kristallsystem	Mineral bezw. Kristall	T	t
Triklines System . . .	Disthen $[SiO_5]Al_2$	(100)	[001] einseitig
Monoklines System . .	Gips $[SO_4]Ca \cdot 2H_2O$	(010)	[001]
	Vivianit $[PO_4]_2Fe_3 \cdot 8H_2O$	(010)	[001]
	Lorandit $(TlAsS_2)$	$(10\bar{1})$	[010]
	Muskowit $[SiO_4]_3Al_3KH_2$	(001)	
	Leadhillit: $[SO_4]Pb \cdot [OH]_2Pb \cdot 2[CO_3]Pb$	(001)	
	$[SO]_4Li_2 \cdot H_2O$	(100) (301) $(\bar{1}21)$	
Rhombisches System .	Antimonit (Sb_2S_3)	(010)	[001]
	Anhydrit $[SO_4]Ca$	(001)	[010]
Rhomboedrisches System	Dolomit $[CO_3]_2CaMg$	(0001)	Zone $(0001)/(10\bar{1}1)$
	Magnesit $[CO_3]Mg$	ebenso	ebenso
Hexagonales System .	Eis (H_2O)	(0001)	
Tetragonales System .	Phosgenit $[CO_3]Pb \cdot Cl_2Pb$	(110)	[001]
Kubisches System . .	Gold (Au) und verwandte Metalle	(111)	? [101]
	Steinsalz (NaCl) und Sylvin (KCl)	(110)	$[1\bar{1}0]$
	Bleiglanz (PbS)	(100)	[110] und [010]

Fig. 332. Durchbiegung von Eis mittels Translation.

Fig. 333. Eisprisma, parallel (0001) translatierend.

Eine große Rolle spielt die Translationsfähigkeit hinsichtlich der Plastizität des Gletschereises. Sie erklärt auch einige bekannte experimentelle Erscheinungen.

Ein mit der Basis (Translationsfläche) als Längsfläche geschnittenes Prisma (Fig. 332) von Eis läßt sich senkrecht dazu ohne Bruch biegen. Es findet eine Translation parallel der Basis statt, die das Biegen erleichtert *(Mc Connel)*.

Ein Eisprisma mit der Grundfläche als (0001)-Ebene, beidseitig unterstützt und in der Mitte an schmaler Stelle belastet, gibt dem Belastungsdruck durch Parallelverschiebung nach, wie es Figur 333 zeigt.

Auf Flächen, die der Translationsfläche nicht parallel gehen, besonders den senkrecht zur Translationsrichtung befindlichen, entstehen durch die partiellen Verschiebungen Riefungen, sogenante Trans-

lationsriefungen. Sie sind für einige Mineralien, z. B. Antimonit, charakteristisch.

Ein großer Teil des plastischen Verhaltens der Metalle, das Fließen und andere bei Pressungen beobachtete Erscheinungen, werden von *Tammann* auf Gleitflächenbildungen zurückgeführt.

Die bruchlose Umformung geht bei höheren Temperaturen, wie besonders Versuche von *Milch* gezeigt haben, bedeutend leichter von statten als bei gewöhnlicher Temperatur. Steinsalz läßt sich dann beispielsweise außerordentlich leicht biegen oder drillen. Sowohl Calcit als auch Steinsalz finden sich in der Natur häufig in stark deformiertem Zustand. Über die Beziehungen der Translationsflächen zur Struktur läßt sich noch wenig sagen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß, wie *Stark* vermutet, elektrostatische Phänomene eine Rolle spielen. Sie werden übrigens auch bei der Erklärung der Spaltbarkeit berücksicktigt werden müssen.

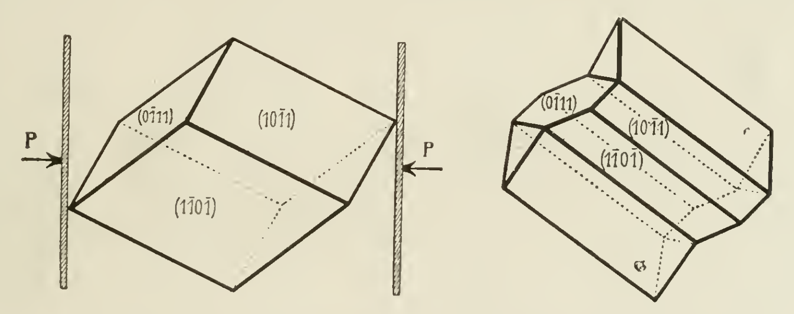


Fig. 334. Erzeugung von Calcitzwillingen durch Pressung.

5. Die Bildung von Zwillingen durch Druck. Einfache Kristallschiebungen

In manchen Kristallen erzeugt Druck Zwillingsbildungen. Am Beispiel des Kalkspates seien die zwei wichtigsten Methoden zur Erlangung derartiger interessanter Deformationen beschrieben.

1. Spannt man ein Kalkspatspaltungsrhomboeder ⟨10$\bar{1}$1⟩ zwischen zwei Ecken, an denen Pol- und Lateralkante zusammenstoßen, in eine Presse, so findet eine Verschiebung der dem Druck ausgesetzten Seiten statt, bis diese zur Mittelpartie eine Zwillingsstellung nach (01$\bar{1}$2) einnehmen *(Reusch, Mügge)* (Fig. 334).

2. Legt man ein nach einer Polkante verlängertes Kalkspatrhomboeder ⟨10$\bar{1}$1⟩ mit dieser Kante auf einen Tisch und drückt mit einem Messer auf die parallele gegenüberliegende Polkante, so dringt die Klinge in den Kristall ein unter Wegschieben des einen Teiles in Zwillingsstellung nach (01$\bar{1}$2). Der Keilwinkel der Klinge spielt keine Rolle *(Baumhauer)* (Fig. 335).

Der Versuch 2 läßt phänomenologisch den Vorgang am besten verstehen *(Liebisch)*.

Alle Punkte des in Zwillingsstellung zur Horizontalebene gelangten Teilindividuums erscheinen in Richtung der langen Polkante um einen Betrag verschoben, der proportional der Entfernung von der Horizontalebene (Zwillingsebene) ist. Die Verschiebungsrichtung heißt Gleitrichtung (η_1), die zur Zwillingsebene gewordene Fläche Gleitfläche (K_1).

Wir denken uns eine Kugel vom Radius 1, deren Äquatorialfläche zur Gleitfläche, deren links-rechts verlaufender Durchmesser zur Gleitrichtung wird. Wir führen für jeden Punkt der oberen Halbkugel eine Deformation, wie sie soeben beschrieben wurde, aus, das heißt wir denken uns jeden Punkt in der Gleitrichtung um einen Betrag verschoben, der dem Abstand von der Äquatorialfläche proportional ist.

Figur 336 zeigt den Vertikalschnitt durch die Gleitrichtung. Es ist das die auf der Gleitfläche senkrecht stehende Ebene, in welcher zugleich die Gleitrichtung liegt. Sie heißt Ebene der Schiebung.

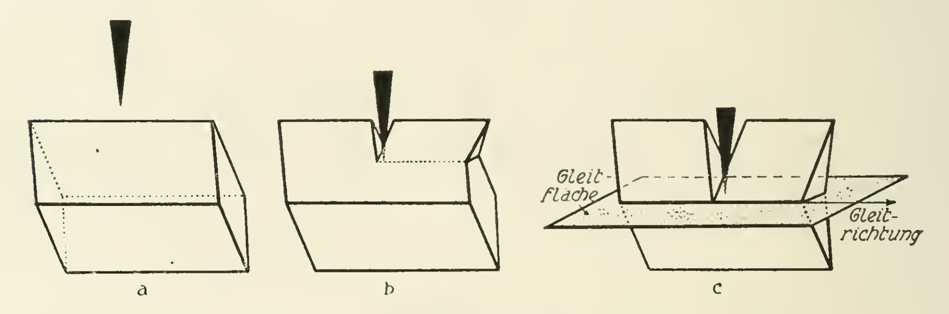


Fig. 335. Erzeugung von Druckzwillingen am Calcit durch Druck.

Aus der Halbkugel wird ein Halbellipsoid, aus dem Schnittkreis der Figur eine Schnittellipse (bezw. Halb-Ellipse), die sich nach unten ergänzen lassen. Die Zwillingsbildung ist daher einer homogenen Deformation, einer sogenannten einfachen Schiebung äquivalent.

Jedes dreiachsige Ellipsoid besitzt zwei Kreisschnittebenen. Eine dieser Kreisschnittebenen ist offenbar die Gleitfläche, auf ihr haben ja die Punkte ihre Lage nicht verändert, der Äquatorialkreis ist Schnittkreis für das Ellipsoid geblieben. Man nennt diese Ebene die erste Kreisschnittebene K_1. Die zweite Kreisschnittebene steht auf der Ebene der Schiebung (der Zeichenebene von Fig. 336) ebenfalls senkrecht, sie schneidet diese Ebene natürlich in der Geraden, die als Halbdurchmesser des Ellipsoides dem Kugelradius gleich ist (K_2). Diese Schnittlinie mit der Ebene der Schiebung heißt Grundzone η_2.

Das Ellipsoid besitzt drei Hauptachsen. Die größte und kleinste Hauptachse liegen in der Ebene der Schiebung und entsprechen dem größten und kleinsten Durchmesser der Schnittellipse. Sie halbieren die Winkel von η_1 η_2 beziehungsweise der beiden Kreisschnittebenen. Die größte Halbachse sei mit a, die kleinste mit c bezeichnet. Die Winkel, welche a und c mit der Gleitrichtung bilden, sind in der Figur die Winkel φ_1 und φ_2. Die mittlere Achse (b) steht auf beiden senkrecht, ist also die Schnittlinie der beiden Kreisschnittebenen und als solche dem Kugelradius gleich.

Der Verschiebungsbetrag s im Abstande 1 von der Gleitfläche heißt „Größe der Verschiebung“, er ist, wie ersichtlich, $= a - c$. Für Kalkspat wären die wichtigsten Größen: $a = 1{,}406$, $c = 0{,}712$; $\varphi_1 = 35^\circ\, 26'$, $\varphi_2 = 125^\circ\, 26'$.

Graviert man auf der Rhomboederfläche rechts oben einen Kreis ein, so ist er nach der Deformation zur Ellipse geworden.

Durch die einfache Kristallschiebung werden im allgemeinen Flächen in neue Flächen verwandelt, denen andere Indizes zukommen. Die Erfahrung zeigt nun, daß Flächen mit einfachen ganzzahligen Indizes wiederum zu einfach rationalen Flächen werden. Nach *Mügge* ist das nur möglich, wenn von den vier Schiebungselementen K_1 K_2, η_1 η_2 mindestens zwei, nämlich K_1 und η_2 oder K_2 und η_1, selbst rational sind.

Sind K_1 und η_2 rational, so heißen die Schiebungen 1. Art, sind K_2 und η_1 rational, 2. Art.

Es ist mathematisch möglich, die Transformationsformeln für irgend eine Fläche abzuleiten, wenn die beiden rationalen Grundelemente als [u v w] und (h k l) gegeben sind.

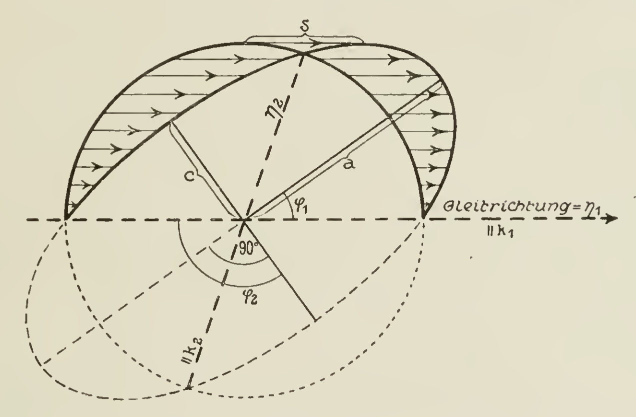


Fig. 336. Die Druckzwillingsbildung (einfache Schiebung) als homogene Deformation.

Eine Fläche $(h_1 k_1 l_1)$ vor der Deformation geht dann in eine Fläche $(h_2 k_2 l_2)$ nach der Deformation gemäß folgenden Beziehungen über:

$$\begin{aligned} h_2 : k_2 : l_2 = {} & h_1\,(uh + vk + wl) - 2h\,(uh_1 + vk_1 + wl_1) \\ : {} & k_1\,(uh + vk + wl) - 2k\,(uh_1 + vk_1 + wl_1) \\ : {} & l_1\,(uh + vk + wl) - 2l\,(uh_1 + vk_1 + wl_1). \end{aligned}$$

Die Glieder rechts bleiben h_1, k_1, l_1 proportional, wenn die Subtraktionsglieder Null werden, das ist der Fall, wenn $(uh_1 + vk_1 + wl_1) = 0$ ist. Nach Seite 60 bedeutet dies: die ursprüngliche Fläche liegt in der Zone der rationalen η_1- oder η_2-Richtung. Für Schiebungen erster Art ist es die Grundzone η_2; deshalb der Name. Flächen der Grundzone (und nur solche Flächen) ändern dann ihre Indizes nicht.

Treten an einem Kristall Schiebungen sowohl nach K_1 als nach K_2 auf, so sagt man, dem Kristall kommen die beiden reziproken Schiebungen zu. Manche relativ plastische Kristalle weisen einfache Kristallschiebungen schon bei geringem Druck auf. Kalkspat zum Beispiel ist so leicht erregbar, daß nach dem Schleifen dünner Platten fast stets Zwillingsbildungen wahrnehmbar sind. Meistens handelt es sich nicht

um einfache, sondern polysynthetische Zwillingsbildungen mit geringer Lamellenbreite. Sicherlich sind viele in der Natur vorkommende polysynthetische Bildungen des Calcites nach $(01\bar{1}2)$ durch Druck entstanden. Auch für andere Mineralien ist diese Genesis der Zwillingsbildungen in Einzelfällen nicht unwahrscheinlich.

Weniger plastische Mineralien reagieren erst bei hohem Druck. So konnte *Mügge* bei einigen hundert Atmosphären an Diopsidkristallen, die in Blei eingebettet wurden, Zwillingsbildungen erzeugen.

Johnsen gelang dies auf ähnliche Weise bei $[SO_4]Li_2 \cdot H_2O$.

Nachfolgend sind nach den Untersuchungen von *Mügge* und *Johnsen* einige Kristallarten mit ihren Schiebungselementen tabellarisch zusammengestellt (Tabelle 16).

Tabelle 16. Einfache Schiebungen

Kristallsystem	Kristallart	K_1 oder η_1	K_2 oder η_2	s
Triklines System	$BaCl_2 \cdot CdCl_2 \cdot 4H_2O$ . . .	(010) [010]	[010] (010)	0,095
	? Albit $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]AlNa$	(010) [010]	[010] (010)	0,142
Monoklines System	Bischofit $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . .	[112]	(111)	0,404
	Leadhillit $[SO_4]Pb \cdot [OH]_2Pb \cdot 2[CO_3]Pb$	(310) [110]	[110] (310)	0,014
	Titanit $[SiO_5]CaTi$	[111]	(161)	0,598
	$[ClO_3]K$	(100) [001]	[001] (100)	0,716
		(110) [110]	[110] (110)	0,669
Rhombisches System	Aragonit $[CO_3]Ca$	(110)	$(1\bar{3}0)$	0,130
	Carnallit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$	(110)	$(1\bar{3}0)$	0,048
	Kalisalpeter $[NO_3]K$ . . .	(110)	$(1\bar{3}0)$	0,041
	Anhydrit $[SO_4]Ca$	(101)	$(\bar{1}01)$	0,228
	Leucit (pseudokubisch), $[SiO_4SiO_2]AlK$	(110) (101) (011)	$(1\bar{1}0)$ $(\bar{1}01)$ $(0\bar{1}1)$	— — —
Rhomboedrisches System	Calcit $[CO_3]Ca$	$(01\bar{1}2)$	$(0\bar{1}11)$	0,694
	Natronsalpeter $[NO_3]Na$ . .	$(01\bar{1}2)$	$(0\bar{1}11)$	0,753
	Hämatit Fe_2O_3	$(01\bar{1}1)$	$(01\bar{1}2)$	0,206
	Millerit? NiS (hexag. ?) . .	$(01\bar{1}2)$	$(0\bar{1}11)$	0,380
	Wismut Bi	$(01\bar{1}2)$	$(0\bar{1}11)$	0,118
Tetragonales System	Hausmannit $[Mn_2O_4]Mn$ . .	(101)	[101]	—
	Rutil TiO_2	(011)	$(0\bar{3}1)$	0,224
Kubisches System	Eisen Fe	(112)	$(11\bar{2})$	0,707

Die einfachen Kristallschiebungen gehören vom strukturellen Standpunkt aus zu den interessantesten Deformationen. Während der Schiebung legen die Massenteilchen bei gleichzeitiger Deformation in sich (Drehungen usw.) bestimmte Wege zurück.

Sind die Wege der Schwerpunkte der Massenteilchen (von der Deformation der Teilchen in sich wird abgesehen) geradlinig und proportional der Entfernung von der Gleitfläche, so sagt man, die Schwerpunkte gehören einem schiebungsfähigen Gitter an (Gitterschiebung).

Bezieht man die Indizes der rationalen Grundelemente der Kristallschiebung auf das Elementarparallelepiped, so läßt sich zeigen, daß das primitive Elementargitter schiebungsfähig ist, wenn $hu + kv + lw = \pm 1$ oder ± 2 ist *(Wallerant, Johnsen)*, (wobei (h k l) erste oder zweite Kreisschnittebene, [u v w] Grundzone oder Gleitrichtung ist). Die Formeln lassen sich erweitern für basisflächenzentrierte, innenzentrierte und allseitig flächenzentrierte Elementargitter, bei bestimmten Indizesbedingungen kann dann $hu + kv + lw$ auch gleich ± 4 sein.

Ist der Teilchenhaufen ein mehrzähliger Gitterkomplex oder stellt er eine Kombination von mehreren einfachen Gitterkomplexen dar, so kann nachgeprüft werden, ob die gegenseitige Lage der Teilchen bei der Schiebung ebenfalls in sich selbst übergeht, ob also alle Massenteilchenpunkte geradlinige Wege zurücklegen. Im allgemeinen wird dies auch dann nicht der Fall sein, wenn die Teilchen einzeln in schiebungsfähigen Gittern angeordnet sind.

Sehr oft (beispielsweise bei Calcit, Wismut, Korund, Eisenglanz) lassen sich jedoch Komplexschwerpunkte (von Ionen oder Molekülen) erkennen, die einer Gitterschiebung fähig sind, währenddem gleichzeitig die Einzelatome komplizierte Wege (Zykloiden) zurücklegen.

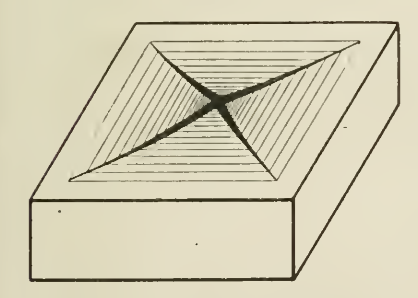


Fig. 337. Schlagfigur auf (001) von Steinsalz (NaCl, kubisch).



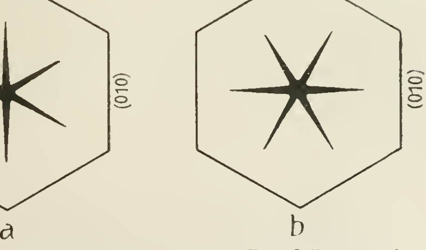


Fig. 338. a = Schlagfigur, b = Druckfigur auf (001) der Glimmer (monoklin pseudotrigonal).

6. Schlag- und Druckfiguren

1. Körnerprobe. Bei manchen weichen Mineralien erhält man auf folgende Weise ein System von Rissen, das mit der Flächensymmetrie in Übereinstimmung sein muß *(Reusch)*: Man setzt auf die Kristallfläche einen zugespitzten Stahlstift und führt darauf einen leichten Schlag aus, der die Spitze eindringen läßt. Die erhaltene Figur wird Schlagfigur genannt. Meistens werden Translationen oder einfache Kristallschiebungen ausgelöst, die die Form der Schlagfigur bedingen. *(Reusch, Mügge.)*

Auf den Würfelflächen von Steinsalz entsteht beispielsweise ein parallel den Flächendiagonalen verlaufendes Rißkreuz mit dazwischen liegender schwacher Translationsstreifung (Fig. 337). Die vier Systeme von herausgepreßten Translationslamellen parallel den durch die Flächenkanten gehenden Rhombendodekaederflächen erzeugen die zur Rißbildung führende Spannung. Auf den (001)-Flächen der Glimmer entstehen sechsstrahlige (bezw. dreistrahlige) Sterne, die den pseudohexagonalen Charakter der Fläche wieder erkennen lassen. Der eine Riß geht der Fläche (010) parallel, die Schlagfigur gestattet somit die Orientierung irgend eines Glimmerblättchens. Auch hier spielen wahrscheinlich Translationen eine Rolle (Fig. 338a).

Auf der Rhomboederfläche $(10\bar{1}1)$ von Calcit entsteht unter Bildung von Zwillingslamellen parallel der langen Rhombendiagonale eine monosymmetrische, von zwei Rissen begrenzte Schlagfigur. Auf der Basisfläche ist sie trisymmetrisch (Fig. 339 und 340).

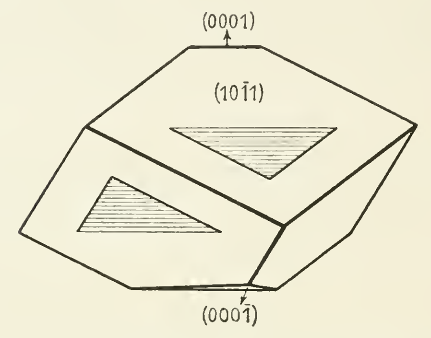


Fig. 339. Schlagfigur auf den Rhomboederflächen bei Calcit.

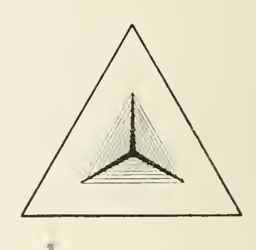


Fig. 340. Schlagfigur auf (0001) von Calcit.

2. Druckfiguren. Auch beim Drücken mit einer abgestumpften Spitze auf Glimmerblättchen wird eine Rißfigur (Druckfigur) erzeugt *(Bauer)*. Die Risse sind aber anders orientiert als beim Schlag, ein Riß geht der b-Achse parallel (Fig. 338b).

7. Die Härte

Eine Reihe von auf der Kohäsion und Festigkeit beruhenden Eigenschaften der Mineralien hat man unter dem Sammelnamen Härte zusammengefaßt. Wenn auch die genaue Definition dieser Eigenschaften vom mechanischen Standpunkte aus Schwierigkeiten bereitet, ist doch zweifellos, daß den in Frage stehenden Erscheinungen eine große praktische und theoretische Bedeutung zukommt.

Die einfachste Prüfungsmethode läuft auf einen direkten Vergleich der Mineralien hinaus. Ein Mineral, dessen Kristallflächen von einer spitzen Ecke eines anderen Minerals geritzt werden können, ohne daß der umgekehrte Vorgang stattfindet, heißt weicher als das Vergleichsmineral. *Mohs* hat zehn häufig auftretende, also leicht zu beschaffende Mineralien in bezug auf die gegenseitige Härte geordnet, und zwar nach dem Prinzip: jedes nachfolgende Mineral ist härter als das vor-

hergehende. Diesen Standardmineralien hat er die Härtenummern 1—10 gegeben. Wird nun ein Mineral von der Härtenummer n nicht geritzt, wohl aber von der Härtenummer n + 1, so liegt seine Eigenhärte zwischen n und n + 1; man sagt, sie sei $n + \frac{1}{2}$. Haben zwei Mineralien genau die gleiche Härte, so lassen sich die Flächen meist gegenseitig von den Ecken schwach ritzen. Die Prüfung muß an glatten, oberflächlich unzersetzten Kristallflächen erfolgen. Es ist genau zu untersuchen, ob das Pulver vom Ritzkörper oder dem zu prüfenden Mineral stammt.

Die *Mohs*sche Härteskala lautet:

Nr.	Mineral			
1.	Talk	fettig anzufühlen	mit Fingernagel ritzbar (1–2)	leicht mit Messer ritzbar (1–3)
2.	Steinsalz			
3.	Kalkspat (Calcit)			
4.	Fluorit			
5.	Apatit			
6.	Orthoklas	mit Messer nicht mehr ritzbar, ritzen selbst Fensterglas (6–10)		
7.	Quarz			mit Stahl Funken schlagend (7–10)
8.	Topas			
9.	Korund			
10.	Diamant			

Approximativ läßt sich die Härte im Vergleich zur Härte des Fingernagels, des Messers uud des Fensterglases bestimmen. Die Tabelle zeigt die gegenseitigen Beziehungen.

Aggregatstruktur (faserige, blätterige Aggregate) erschwert die richtige Härtebestimmung, da spitze Gegenstände dann leicht zwischen die Fasern oder Blätter eindringen, auch wenn die Härte höher ist. Geschmeidige, meistens zugleich dehnbare oder duktile Mineralien ergeben beim Ritzen mit dem Messer kein Pulver. Das Material wird von der eindringenden Spitze nur auf die Seite gedrängt. Bei milden Mineralien bleibt das Pulver an der Klinge haften, bei spröden springt es weg.

Die meisten chemischen Elemente besitzen eine Härte, die unter $3\frac{1}{2}$ liegt, bei Platin, Eisen, Palladium wird sie zwischen 4 und 5 angegeben. Bei den Sulfiden schwankt die Härte ziemlich stark (von 1—$7\frac{1}{2}$). Man nennt im allgemeinen Sulfide (einfache S-, Se-, Te-, As-, Sb-Verbindungen) mit hellem Metallglanz und ziemlich hoher Härte Kiese, mit dunklem Metallglanz und einer meist zwischen $2\frac{1}{2}$ und 3 liegenden Härte Glanze, mit Halbmetallglanz oder gewöhnlichem Glanz und geringer bis mittelhoher Härte Blenden. Nur sehr wenige Sulfosalze besitzen eine über 3 und unter $1\frac{1}{2}$ liegende Härte. Recht schwankend ist die Härte der Oxyde und Hydrate. Die Stufen 2—3 und 5—6 sind bevorzugt.

Von 43 Haloidsalzen haben nach *Holmquist* 39 Härtezahlen zwischen 1 und 4, die übrigen zwischen 4 und 5.

Von 52 Karbonaten liegen 42 zwischen den Härtennummern 1—4. Höher als 4, aber nicht höher als 5, ist die Härte bei den übrigen 10 Mineralien.

Fast alle natürlich vorkommenden Sulfate, Wolframate usw. besitzen eine Härte von 1—4.

Die Silikate erlangen vorwiegend eine Härte zwischen 5 und 6, doch sind auch Härten zwischen 2 und 4 (oft wasserhaltig) und darunter, sowie über 6 nicht selten.

Die Borate sind ziemlich unregelmäßig verteilt, währenddem die natürlichen Niobate und Tantalate durchaus harte Mineralien sind ($5-6\frac{1}{2}$). Bei Phosphaten, Arsenaten, Antimonaten, Nitraten usw. liegt die Härte oft zwischen 2 und 5, seltener zwischen $5-6\frac{1}{2}$.

Die *Mohs*schen Härtestufen sind willkürliche, im absoluten Maße sind die Härtenunterschiede zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Mineralien völlig ungleich. Das zeigt am besten ein Vergleich mit anderen Methoden der Härteprüfung, die zur Aufstellung gewisser relativer Zahlenwerte führen.

a) Die Schleifhärte *(Rosiwal, Holmquist)*

Mit Karborund (Härte zwischen 9 und 10) oder Schmirgel als Schleifpulver lassen sich harte Mineralien weniger rasch abschleifen als weichere. Der Abnutzungswiderstand ist für die ersteren größer. Dem Schleifpulver selbst kommt ein gewisser Schleifwert zu, nach einer bestimmten Schleifzeit ist es unwirksam geworden.

Das ursprüngliche *Rosiwal*sche Prinzip der Feststellung der Abnutzungswiderstände ist folgendes. Eine bestimmte (gewogene) Menge eines Standardschleifpulvers wird mit einer ebenen Fläche des zu untersuchenden Minerals auf einer Glas- oder Metallplatte bis zur Unwirksamkeit zerrieben. Das Mineral wird vor und nach dem Versuch gewogen, die Differenz gibt den Gewichtsverlust durch Abnutzung an. Aus dem Gewichtsverlust wird der Volumenverlust (unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes berechnet. Die reziproken Volumenverluste sind Relativhärten[1]).

Über die Abhängigkeit des Gewichtsverlustes von der Schleifzeit und der Versuchsdauer gibt die Fig. 341 Aufschluß. Sie zeigt auch, daß die Abnutzungswiderstände auf verschiedenen Flächen ein und desselben Minerals verschieden sind.

Rosiwal selbst gab für die Mineralien der *Mohs*schen Härteskala folgende Relativschleifhärten (Korund = 1000 gesetzt) an:

*Mohs*sche Skala:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Relativschleifhärte:	$\frac{1}{33}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{9}{2}$	5	$\frac{13}{2}$	37	120	175	1000	140000

Dem *Rosiwal*schen Verfahren haften viele Mängel an. Es spielen, wie *Erni* gezeigt hat, der angewandte Druck, die Schleifdauer, die Flächengröße, die Anzahl der Touren in der Minute bei rotierendem oder die Schleifrichtung bei einseitigem Schleifen eine ganz erhebliche Rolle. Durch Absplittern bei leicht spaltbaren Mineralien werden Härtezahlen erhalten, die nicht streng mit anderen vergleichbar sind. Einen Teil der Mängel hat *Holmquist* dadurch zu beseitigen gesucht, daß er als Schleifplatte die ebene Fläche eines zweiten Minerals benutzt. Er schleift mit Karborundpulver eine bestimmte Zeit (nicht bis zur Unwirksamkeit) und bestimmt den Gewichtsverlust beider Mineralien.

---

[1]) Neuerdings schleift *Rosiwal* auf Flächen von 4 cm^2 Inhalt nur eine bestimmte Zeit (8 Minuten) und bestimmt die Arbeit, die notwendig ist, um 1 cm^3 des Probekörpers parallel der in Frage stehenden Fläche wegzuschleifen.

Das reziproke Verhältnis der daraus berechneten Volumenverluste gibt das Härteverhältnis beider Mineralien in bezug auf die Schleifflächen. Bei gleich orientierten Platten ein und desselben Minerals ist das Verhältnis 1 : 1, bei ungleich orientierten meist merklich davon verschieden, z. B. (siehe auch Fig. 341)

bei Quarz Härte auf $(0001) > (10\bar{1}0) > (10\bar{1}1)$,

bei Kalifeldspat (Adular) Härte auf Fläche ⊥ zu [100] > (010) > (001).

Übereinstimmend ergaben die Versuche, daß die *Mohs*sche Härtestufe 4—5 einer absoluten kleinen Härtedifferenz entspricht.

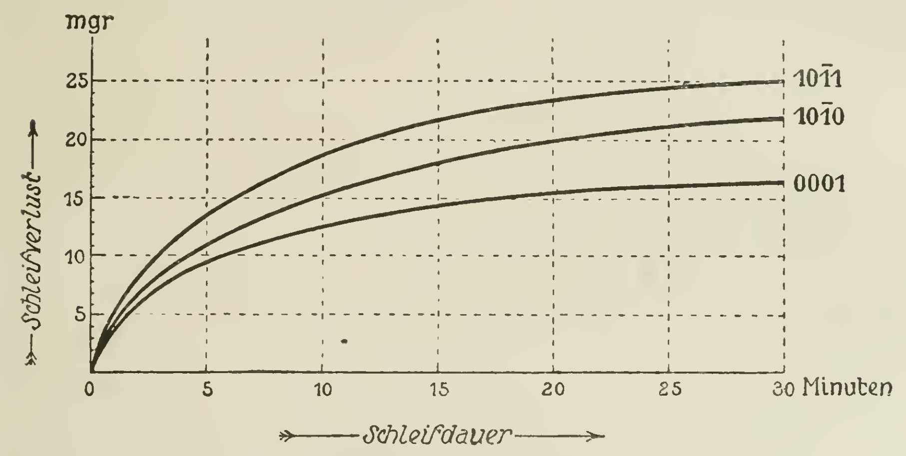


Fig. 341. Schleifverlust in Abhängigkeit von der Schleifdauer auf verschiedenen Flächen von Quarz (SiO_2) (nach *A. Erni*).

b) Die Bohrhärte

Pfaff und *Jaggar* bestimmten, wie viele Umdrehungen eines Bohrers mit sehr harter Spitze nötig sind, um auf verschiedenen Flächen eines oder verschiedener Mineralien Löcher gleicher Tiefe zu erzeugen. Im Prinzip ähnlich ist eine von *Müller* angewandte Methode, die den Bohrer durch ein rotierendes Scheibchen ersetzt.

Beide Härten, Schleif- und Bohrhärte, geben Flächenwerte an. Die Abhängigkeit der Härte von der Richtung innerhalb der Fläche kann mit ihrer Hilfe kaum oder gar nicht erkannt werden.

In dieser Beziehung erweist sich eine Verbesserung der gewöhnlichen Ritzmethode vorteilhaft. Bei einigen Mineralien lassen sich schon beim üblichen Härtebestimmungsverfahren Härteunterschiede in verschiedenen Richtungen erkennen (siehe z. B. Disthen Seite 7). Diese Unterschiede können zahlengemäß gefaßt werden, wenn ein besonderer Apparat, ein Sklerometer, verwendet wird.

c) Die gemessene Ritzhärte *(Seebeck, Jaggar, Franz, Grailich, Pekarek, Exner, Pöschl)*

Das Prinzip, nach dem *Seebeck* ein Sklerometer konstruiert hat, ist folgendes. Die vollkommen ebenflächige Kristallplatte wird mit kon-

stantem Gewicht in bestimmter Richtung unter einer Spitze von Stahl oder Diamant weggezogen. Je nach der Härte der Platte in der betreffenden Richtung muß die Spitze stärker oder schwächer belastet werden, bis ein eben wahrnehmbarer Ritz entsteht. Das Belastungsgewicht, das dazu notwendig ist, kann direkt als ein Maß der Härte angegeben werden. Ändert man die Richtung des Wegziehens, so gibt ein Vergleich der zur Ritzbildung notwendigen Belastungsgewichte direkt über das Verhältnis der Ritzhärten in den verschiedenen Richtungen Aufschluß (Fig. 342).

Trägt man von einem Punkte auf der untersuchten Kristallfläche in den entsprechenden Richtungen Strecken ab, die den gefundenen Belastungsgewichten proportional sind, und verbindet man die Endpunkte miteinander, so wird eine Figur erhalten, die Härtekurve genannt wird. Sie gibt sofort über die Abhängigkeit der Ritzhärte von der Richtung Aufschluß. Da in gleichwertigen Richtungen die Härte gleich sein muß, besitzt die Härtefigur mindestens die Symmetrie der Fläche. Einige Härtekurven sind in den Figuren 343 a—f schematisch dargestellt, Spuren von Spaltflächen auf den Untersuchungsflächen sind (den Bildern Fig. 343 c entsprechend) eingezeichnet.

An mehr oder weniger allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die auch aus den obigen Figuren ersichtlich sind, ist folgendes gefunden worden:

1. Meßbare Härteunterschiede finden sich besonders an Kristallen, welche Spaltbarkeiten besitzen. Allgemein ist dann die Härte auf den Spaltflächen am geringsten, auf Flächen senkrecht dazu am größten.

2. Stehen diese Flächen auf Spaltflächen senkrecht, so stellt die Härte parallel zur Spaltrichtung ein Minimum dar.

3. Steht eine Fläche schief zu einer Spaltrichtung, so verhalten sich Richtung und Gegenrichtung beim Ritzen im allgemeinen verschieden. Es hängt das davon ab, ob die Spitze sich vom stumpfen gegen den spitzen Spaltwinkel hinbewegt oder umgekehrt. (Siehe auch Calcit Fig. 343 c.) Die Figur 344 erläutert die Beziehungen.

4. Auf Flächen parallel einer einzigen sehr guten Spaltbarkeit sind oft keine Härteunterschiede wahrnehmbar.

Die Ritzfurchen selbst sind in verschiedenen Richtungen verschieden ausgebildet, eine mikroskopisch volumetrische Ausmessung zum Härtevergleich *(Pöschl)* begegnet daher Schwierigkeiten.

Die Härtezahlen, die man nach den drei, in sich noch mannigfach variierten Methoden erhält, sind nicht streng miteinander vergleichbar. Die Beanspruchung ist ja eine ganz verschiedene. Meistens werden Effekte studiert, die in komplizierter Weise von einer Reihe von Festigkeitserscheinungen abhängig sind. Eine einfache Definition eines mehr oder weniger selbständigen Begriffes Härte kennen wir nicht. *Hertz* hat versucht, hierin Wandel zu schaffen, doch haben sich seine Annahmen als unrichtig herausgestellt.

Infolge dieses Mangels an Begriffsklarheit ist es natürlich auch unmöglich, Eigenbeziehungen mit der Struktur anzugeben. Die auf

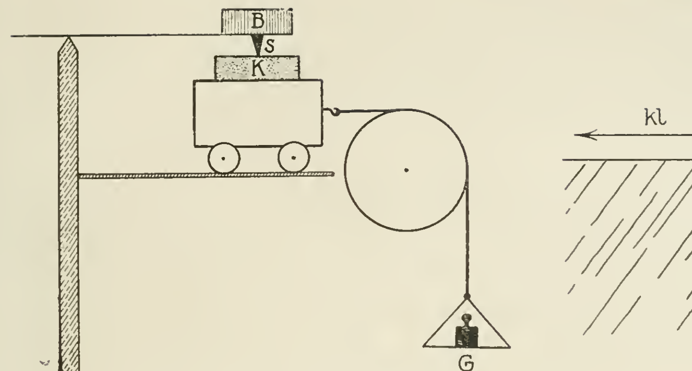


Fig. 342. Prinzip der Bestimmung der Ritzhärte. G = Gewicht, mit dem der Schlitten + Kristall K unter der Spitze S weggezogen wird. B = Belastungsgewicht der Spitze S, das zur Erzeugung eines Ritzes notwendig ist.

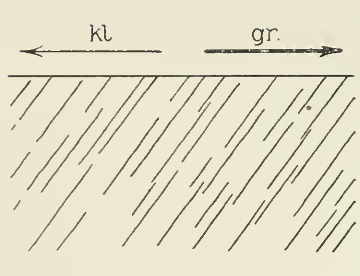


Fig. 344. Unterschiede der Ritzhärten in Richtung und Gegenrichtung auf Flächen, die schief auf einer Spaltbarkeit stehen.

Fig. 343. Härtekurven in Beziehung zu den Spaltbarkeiten bei verschiedenen Mineralien.

a) Auf (010) des ∥ ⟨001⟩ vollkommen spaltbaren monoklinen Glimmers.
b) Auf (001) und (110) des rhombischen Barytes, der nach ⟨001⟩ und ⟨110⟩ spaltet.
c) Auf (0001) des nach ⟨$10\bar{1}1$⟩ vollkommen spaltbaren Calcites (rhomboedrisch).
d) Auf (100) und (111) des nach ⟨100⟩ vollkommen spaltbaren kubischen Steinsalzes.
e) Auf ($10\bar{1}1$) des nach ⟨$10\bar{1}1$⟩ vollkommen spaltbaren rhomboedrischen Calcites.
f) Auf (100) und (111) des nach ⟨111⟩ vollkommen spaltbaren kubischen Fluorites.

Spaltflächenbildungen zurückführbaren Härteunterschiede müssen in der Theorie der Spaltbarkeit ihre Erklärung finden. Es scheint im Gegensatz dazu wünschenswert, einen Härtebegriff einzuführen, der als Volumen- und Masseneffekt skalare Eigenschaften hat. Ob dies aber möglich ist, kann zurzeit noch nicht gesagt werden.

8. Zug- und Druckfestigkeit

Schneidet man aus Mineralien Stäbchen, so zeigt sich, daß die Zugfestigkeit mit der Orientierung dieser Stäbchen wechselt *(Sohncke, Rinne)*. Aber wie *Sella* und *Voigt* gezeigt haben, spielt nicht nur die Richtung der Stäbchenachse eine Rolle, sondern auch die Orientierung der Seitenfläche. Ein Quarzwürfel von 1 cm^2 Tragfläche hält in der c-Achsenrichtung nach *Rinne* einen Druck von 15000 kg aus, ohne zerdrückt zu werden, Orthoklas nur von 1700 kg.

9. Die Elastizität

Die bis jetzt betrachteten Erscheinungen führen zu dauernden Veränderungen. Bei einer Reihe anderer Vorgänge handelt es sich um Veränderungen, Deformationen, die mit dem Nachlassen der einwirkenden Kräfte wieder verschwinden.. Typisch dafür ist das elastische Verhalten. Durch mechanische Einwirkungen erleiden die Kristalle vorübergehende Dehnungen, Biegungen, Kontraktionen usw., die beim Aufhören des Zwanges dem Normalzustand Platz machen.

Es wird gut sein, wenn wir, abweichend vom bisherigen Verfahren, zuerst untersuchen, welcher Art die Deformationen in bezug auf die diskontinuierliche Struktur der Materie sein können, gingen doch die ersten Forscher *(Navier, Poisson, Cauchy,* später *Green, Stokes, Thomson, Voigt)* bei der Begründung einer Elastizitätstheorie der Kristalle von molekular-theoretischen Vorstellungen aus.

Ein Kristall besteht im allgemeinen, formal betrachtet, aus einer Reihe kongruenter, ineinander gestellter Massengitter (siehe Fig. 11, Seite 13). Hinsichtlich der durch äußere Einwirkungen hervorgerufenen Deformationen muß zwischen zwei Arten der Beweglichkeit unterschieden werden *(Thomson, Born)*.

Erstens können die einzelnen Gitter gleichartig verzerrt werden, ohne eine Verschiebung gegeneinander zu erleiden, zweitens können die einzelnen Gitter gegeneinander verschoben oder gedreht werden, ohne eine Deformation zu erfahren. Im ersten Falle ändern sich die Formen der Elementarparallelepipedgitter im gleichen Sinne für alle Massenteilchen ohne Veränderung der Abstände nichtidentischer Punkte, im zweiten Falle würden sich bei gleichbleibender Form die Einzelpunktgitter gegeneinander verschieben, so also, daß sich die Abstände nichtidentischer

Punkte in Größe und Richtung verändern, oder die Massenteilchen selbst erleiden Drehungen und Deformationen.

Unter Berücksichtigung beider Bewegungsmöglichkeiten, ferner in der Annahme, daß die zwischen den Partikelchen wirkenden Kräfte sich zeitlos fortpflanzen und daß sie eine potentielle Energie besitzen, die in Abhängigkeit von den Koordinaten aller Partikelchen im Gleichgewichtszustand ein Minimum ist, hat *Born* die Grundgleichungen des elastischen Verhaltens der Kristalle abgeleitet[1]). Es resultieren Gleichungen, die für asymmetrische Kristalle 21 Konstanten, die sogenannten Elastizitätskonstanten, besitzen. Hätte man, wie das früher geschah, die zweite Bewegungsmöglichkeit vernachlässigt, so würden Gleichungen mit nur 15 Konstanten resultieren.

Die beiden Gleichungssysteme waren schon seit längerer Zeit bekannt und die auf ihnen fußenden Elastizitätstheorien wurden Multikonstanten- und Rarikonstantentheorie genannt. Das eine Gleichungssystem geht in das andere über, wenn sechs Relationen, die sogenannten *Cauchy*schen Gleichungen, zu Recht bestehen. Hier hat somit die strukturtheoretische Untersuchung eine Entscheidung über die allgemeine Gültigkeit der einen oder anderen Theorie gestattet.

Die Elastizitätsgleichungen spezialisieren sich nun in besonderer Weise auf jedes einzelne der 230 Raumsysteme. Jede Decktransformation muß als Koordinatentransformation das Gesetz unverändert lassen, sollen gleichwertige Richtungen gleiches Verhalten aufweisen. Doch entzieht sich der atomistische Vorgang bei der elastischen Deformation der direkten Beobachtung. Die kleinsten Bereiche, die dem Experiment noch zugänglich sind, enthalten eine sehr große Anzahl von Massenteilchen. Phänomenologisch läßt sich daher nur die aufs Scheinkontinuum übertragene Theorie direkt verifizieren.

Zunächst ist ohne weiteres ersichtlich, daß es sich bei Deformationen dieser Art um zentrosymmetrische Vorgänge handelt, weil nur von relativen Verschiebungen, nicht von absoluten, gesprochen werden kann. Die Elastizitätsgesetze, auf die 32 Kristallklassen spezialisiert, werden daher höchstens 11 verschiedene Formen annehmen können, entsprechend den 11 Gruppen von Seite 157. Nun ergibt sich aus der Theorie, daß höher als vierzählige Symmetrieachsen für das elastische Verhalten zu Achsen der Isotropie werden, das heißt senkrecht zu ihnen verhalten sich alle Richtungen in elastischer Beziehung gleich.

Ob daher Hexagyren oder Hexagyroiden gleichzeitig Schnittlinien von Spiegelebenen sind oder nicht, ist für Elastizitätseigenschaften ohne Belang. Lediglich dadurch unterscheidet sich aber die holohexagonale

[1]) Die potentielle Energie wird ferner gleich Null gesetzt, wenn das Kristallgitter als starrer Körper bewegt wird. *Born* berücksichtigte mehr die Verschiebungen, *Voigt* glaubt, daß die Drehungen und Deformationen der Massenteilchen das Wesentliche der zweiten Variabilität darstellen, das auf elastisches Verhalten von Einfluß ist.

Gruppe von der parahexagonalen, die holokubische von der parakubischen. Die je 2 Gruppen sind infolgedessen voneinander nicht unterscheidbar, statt 11 sind nur 9 Symmetriegruppen durch prinzipiell verschiedenes elastisches Verhalten ausgezeichnet.

Lassen sich für kleine Deformationen die Größen der Veränderung (V) proportional der Beanspruchung (B) setzen, so resultieren je nach der Gleichungsform zwei für das elastische Verhalten wichtige Proportionalitätsfaktoren (ε und E).

Es ist dann

$$V = \varepsilon B$$
$$B = E V$$

wo, wie ersichtlich, $\varepsilon = \frac{1}{E}$ ist.

Man nennt in der Technik die Größen ε Elastizitätskoeffizienten, die Größen E Elastizitätsmoduln[1]).

Die Elastizitätskoeffizienten $\varepsilon = \frac{V}{B}$ entsprechen dem Verhältnis von Veränderung zu Beanspruchung, die Elastizitätsmoduln sind ihre reziproken Werte. Je nach der Art der Beanspruchung sind Dehnungs-, Biegungs-, Scherungs-, Torsionsmoduln oder -Koeffizienten unterschieden.

a) Die Dehnung. Übt man auf ein Stäbchen mit konstantem Querschnitt in der Längsrichtung einen Zug aus, so erfährt es innerhalb der Elastizitätsgrenzen eine Verlängerung. Es sei die auf die Einheit des Querschnittes wirkende Kraft = P, die Veränderung der Längeneinheit (in Bruchteilen von ihr) = λ.

Dann ist der Dehnungsmodul $E = \frac{P}{\lambda}$.

E gibt somit die Größe des Zuges pro Querschnitteinheit an, die ein Stäbchen auf den Betrag der doppelten Länge dilatieren würde ($\lambda = 1$). Eine derartige Dilatation liegt natürlich bei den meisten Stoffen nicht mehr innerhalb der Elastizitätsgrenzen, man kann den Modul deshalb auch anschaulicher definieren als das 1000fache desjenigen Zuges, der eine Dilatation von $\frac{1}{1000}$ erzeugen würde, beispielsweise als das 1000fache des Gewichtes in kg, das notwendig ist, um einen Stab von 1 mm^2 Querschnitt und 1 m Länge um 1 mm zu dehnen. Je größer das Gewicht, um so größer ist der Widerstand, den der Körper der Dehnung entgegenstellt. Dehnungsmoduln werden daher auch als Dehnungswiderstände bezeichnet. Eine gleichzeitige Querschnittsverringerung wird Querkontraktion genannt. Dem Zug analog ist einseitiger Druck.

b) Biegung. Ein in der Mitte unterstütztes und an den Enden belastetes oder an den Enden unterstütztes und in der Mitte belastetes Stäbchen biegt sich. Bei jeder Biegung treten Längsdehnung und Längszusammenziehung auf. Der Biegungsmodul ist daher keine selbständige Größe, sondern läßt sich auf den Dehnungsmodul zurückführen. Biegungsversuche gestatten daher eine Bestimmung der Dehnungsmoduln. Komplizierter sind die Torsionsmoduln, die uns hier weiter nicht interessieren.

Schneidet man nun aus Kristallen Stäbchen in verschiedenen Richtungen und bestimmt aus der Dehnung oder aus der Biegung die Dehnungsmoduln bezw. Dehnungskoeffizienten, so findet man in ungleich-

[1]) Gerade umgekehrte Benennung findet man in den Arbeiten von *W. Voigt*.

wertigen Richtungen im allgemeinen ungleiches Verhalten. Doch gelten die vorher erwähnten Beziehungen in Rücksicht auf die Elastizitätssymmetrieverhältnisse. Denkt man sich in den verschiedenen Richtungen von einem Punkte aus die Dehnungskoeffizienten oder Dehnungsmoduln abgetragen, und verbindet man die Endpunkte durch eine stetige Oberfläche, so erhält man eine Figur, der die Symmetrie der höchstsymmetrischen Klasse innerhalb jeder der neun Gruppen zukommt.

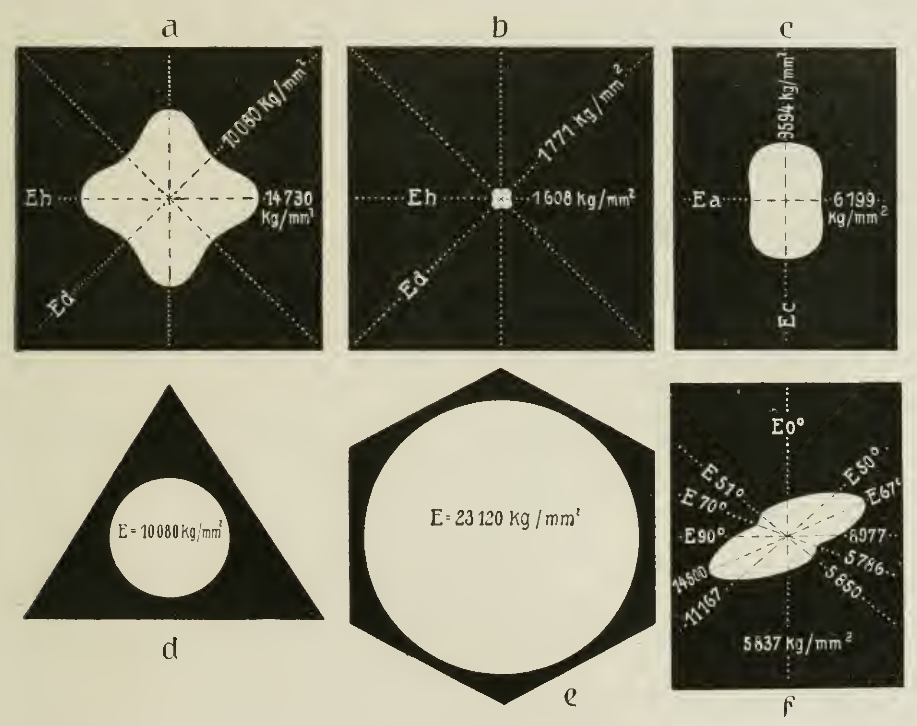


Fig. 345. Elastizitätsfiguren auf verschiedenen Flächen verschiedener Kristalle. Die Werte sind in kg/mm² den Richtungen eingeschrieben. a) Auf (100) von Fluorit (kubisch). b) Auf (100) von Chromalaun (kubisch). c) Auf einer Pinakoidfläche von Baryt (rhombisch). d) Auf (111) von Fluorit. e) Auf (0001) von Beryll. f) Auf $(11\bar{2}0)$ von Calcit (rhomboedrisch holoedrisch).

Schneidet man Stäbchen, deren Richtungen alle in einer Ebene liegen, und trägt man von einem Punkt in der Ebene die gefundenen Größen in den entsprechenden Richtungen ab, so bilden die Endpunkte eine Kurve, die Elastizitätsfigur. Ihre Symmetrie kann entsprechend den erwähnten Beziehungen höhersymmetrisch, nie aber niedrigersymmetrisch sein als die Flächensymmetrie.

Einige Beispiele sollen die Beziehungen veranschaulichen. Die Strecken sind den Elastizitäts-(Dehnungs-)widerständen (Moduln in technischem Sinne) proportional. (Fig. 345.)

Die Dehnungsmoduln sind in der hier akzeptierten Definition Widerstände. Je größer sie sind, um so geringer ist die Deformierbarkeit. Die Kreisfiguren, senkrecht zu Hexagyroiden oder Hexagyren, sind die Folge der Seite 188 erwähnten Symmetrieeigenschaften der Elastizitätsverhältnisse.

Aus den Schwingungszuständen von Platten, den Klangfiguren und der Tonhöhe hat *Savart* anisotropes elastisches Verhalten bei Kristallen festgestellt. *Reusch* und *Groth* sind ihm in der Deutung derartiger Phänomene gefolgt.

Von praktischer Bedeutung für die Mineralbestimmung ist nur eine ganz allgemeine, mit der Elastizität zusammenhängende Erscheinung bei blättrigen, leicht pinakoidal spaltbaren Mineralien.

Währenddem sich die Glimmerarten in dünnen Blättchen als elastisch biegsam erweisen, also nach der Biegung wieder in die Ursprungslage zurückspringen, sind die Chlorite nur gemein biegsam. Sie verharren in der einmal eingenommenen Lage.

10. Homogene Deformationen im skalaren oder isotropen Feld

Wir wenden uns nun denjenigen Deformationen zu, die nicht Folgen einer einseitigen Beanspruchung sind, sondern die bei Einwirkung eines an sich skalaren Faktors (Temperatur) oder einer allseitig gleich wirkenden Kraft (hydrostatischer Druck) auftreten.

a) Die freie thermische Dilatation

Bei Wärmezufuhr (Temperaturerhöhung) dehnen sich die Kristalle aus, bei Wärmeentnahme (Temperaturabnahme, Abkühlung) kontrahieren sie sich. Gehen wir von der diskontinuierlichen, raumgitterartigen Strukur der Kristalle aus, so werden wir ohne weiteres verstehen, daß

1. im allgemeinen die Größe der Dilatation von der Richtung abhängig ist, und daß
2. Punkte, die auf einer Geraden liegen, auch nach der Deformation wieder eine Punktreihe bilden.

Wir betrachten zunächst ein einziges, asymmetrisches Massengitter und denken uns dieses Gitter nach der Dilatation (Ausdehnung) so auf das ursprüngliche Gitter gelegt, daß die Verbindungslinien zweier entsprechender Massenpunkte und zwei Massenpunkte selbst aufeinanderfallen. Bei der Darstellung begnügen wir uns mit der Zeichnung einer Netzebene, beispielsweise der a b-Ebene (Fig. 346). Die A-Punkte stellen die Massenteilchen vor, die P-Punkte nach der Deformation dar. Hat sich der Abstand $A_0 A_1$ der Länge nach in den Abstand $P_0 P_1$ verwandelt, so gilt das natürlich für alle identischen Abstände. Ist gleichzeitig der Winkel $A_1 A_0 A_4$ zum Winkel $P_1 P_0 P_4$ geworden, so muß dieser Winkel wieder bei allen identischen Punkten auftreten. A_4 liegt nun

an Stelle von P_4, in der Richtung $P_0 P_4$ sind die Identitätsabstände wieder unter sich gleich groß.

Aus dem Elementarparallelogramminhalt $A_0 A_1 A_4 A_5$ ist der neue Elementarparallelogramminhalt $P_0 P_1 P_5 P_4$ geworden. Die Übertragung ins Räumliche ergibt sich von selbst. Sind die Massenschwerpunkte vor der Deformation auf die Identitätsabstände $A_0 A_4 = a$ und $A_0 A_1 = b$ bezogen worden, und bezieht man sie jetzt auf die entsprechenden Identitätsabstände $P_0 P_4 = a_1$ und $P_0 P_1 = b_1$, so behalten sie alle ihre Koordinaten bei.

Daraus folgt, daß die durch entsprechende Massenteilchen gehenden Ebenen im neuen Bezugssystem die gleichen Indizes haben wie im alten Bezugssystem, ebenso die Punktreihen. Der Parallelismus der Massenebenen mit den Kristallflächen ergibt den Satz:

Bei der freien Dilatation werden die Indizes der Kristallflächen und die Zonenverbände nicht geändert, wohl aber im allgemeinen die Achsenverhältnisse und die Achsenwinkel.

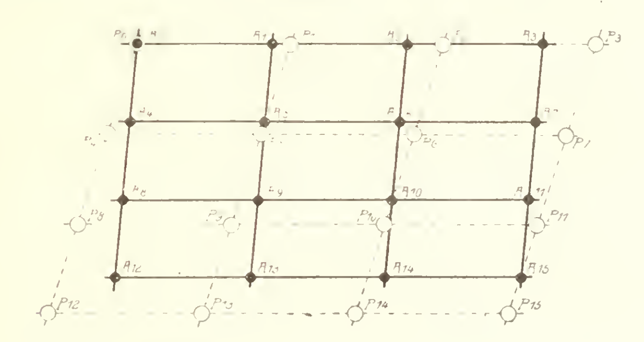


Fig. 346. Netzebene vor und nach homogener Deformation.

Nehmen wir nun an, der Kristall bestehe aus mehreren ineinander gestellten Raumgittern. Dann gilt genau das, was bei Anlaß der Untersuchungen über die elastischen Deformationen gesagt wurde. Außer der gleichmäßigen Deformation der Gitter ist die gegenseitige Verschiebung in Betracht zu ziehen. Aber diese Verschiebungsmöglichkeit erhält eine Einschränkung. Bleibt der Teilchenhaufen während der Deformation artkonstant, das heißt bleibt das Raumsystem, dem er zugeordnet ist, erhalten, so können Punkte ohne Freiheitsgrade (siehe Seite 127) ihre relative Lage zueinander nicht verändern.

Ein Beispiel möge zur Erläuterung genügen. Es handle sich um einen triklin holoedrischen Kristall. Die zweierlei Massenteilchen liegen in Symmetriezentren, die um $\frac{a}{2}$ verschoben sind. Dann muß auch nach der Deformation die Lage der zwei Teilchen eine derartige sein, daß das eine Teilchen die Strecke a_1 halbiert. Denn die Symmetriezentren besitzen im triklin holoedrischen System immer diese Lage zueinander. Würde das zweite Massenteilchen nur ein wenig gegenüber der Kantenmitte verschoben

sein, so müßte es, soll die Struktur triklin holoedrisch bleiben, auch in Inversionsstellung zur Kantenmitte auftreten, es müßte sich in zwei Teilchen zerspalten (Fig. 347).

Punkte mit einem Freiheitsgrad müssen aus ähnlichem Grunde auch nach der Deformation auf den in ihrer Lage zum Elementarparallelepiped fixierten Achsen liegen und können sich nur auf ihnen relativ verschoben haben. Punkte mit zwei Freiheitsgraden gehören nach wie vor den Spiegelebenen an. Keine Bedingung hinsichtlich der Verschiebung gilt für Punkte mit mehr Freiheitsgraden.

Wir sehen daraus, daß den Massenteilchen bei der Dilatation eine gewisse gegenseitige Beweglichkeit zukommt, die lediglich durch Symmetriebedingungen eingeschränkt wird. Von großer Bedeutung ist dies für die Beurteilung derjenigen Vorgänge, die zu Modifikationsänderungen führen (siehe Kapitel über Polymorphismus).

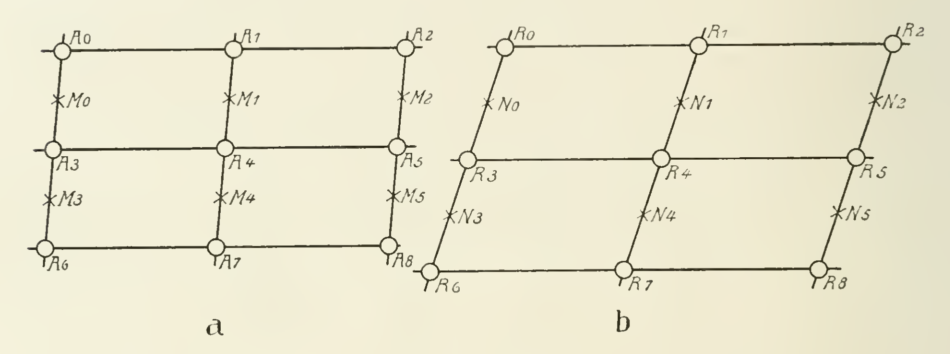


Fig. 347. Netzebene a vor der Deformation, b nach der Deformation, M = Punkt ohne Freiheitsgrad $[\![\frac{1}{2}\,0\,0]\!]$, z. B. Symmetriezentrum; er ist dann als N auf das neue Achsensystem bezogen ebenfalls $[\![\frac{1}{2}\,0\,0]\!]$.

Bei der Betrachtung der äußeren Kristallgestaltsänderung nehmen wir durchaus analoge Erscheinungen wahr. Durch die Veränderung des Achsenverhältnisses und eventuell der Koordinatenachsenwinkel ändern sich im allgemeinen auch die Flächenwinkel. Bleibt der Kristall artkonstant, gehört er vor und nach der Deformation der gleichen Symmetrieklasse an, so können sich natürlich diejenigen Achsenwinkel nicht ändern, die bei Kenntnis der Klasse gegeben sind. Alle Flächenformen ohne Freiheitsgrad, alle unveränderlichen Flächenformen überhaupt, bleiben winkelkonstant. (Ein hexagonales Prisma bleibt ein solches, die drei Pinakoide der rhombisch holoedrischen Klasse stehen auch nach der Deformation aufeinander senkrecht usw.)

Denken wir uns nun in der Figur 346 auf der Netzebene ein Quadrat ausgeschnitten, dem ein Kreis einbeschrieben ist, so wird durch die Deformation dieses Quadrat zu einem Parallelogramm und die einbeschriebene Kurve zur Ellipse. Räumlich ergibt sich, daß eine Kugel

im allgemeinsten Fall zu einem Ellipsoid deformiert wird. Aus drei aufeinander senkrechten Kugeldurchmessern werden drei konjugiert genannte Ellipsoiddurchmesser. Nun hat jedes Ellipsoid drei konjugierte Durchmesser, die aufeinander senkrecht stehen. Man nennt sie die Hauptachsen des Ellipsoides. Die eine Achse ist der größte, eine zweite der kleinste Durchmesser. Diese Hauptachsen des Deformationsellipsoides, die Hauptachsen der Dilatation, sind also dadurch ausgezeichnet, daß sie vor und nach der Deformation aufeinander senkrecht stehen. Sie erfahren ohne Richtungsänderung nur eine Verlängerung beziehungsweise Verkürzung. Ein rechtwinkliges Parallelepiped, dessen Flächen senkrecht auf den Hauptachsen stehen, ist auch nachher rechtwinklig (Fig. 348). Kennt man Größenwert und Richtung der Hauptachsen der Dilatation, so ist das Ellipsoid, in welches eine Kugel vom Radius eins übergeht, bestimmt. Es läßt sich jedem Kugelradius ein Halbdurchmesser des Ellipsoides zuordnen, der zeigt, wie für eine solche Richtung Richtungswinkel und Länge geändert werden. Es handelt sich bei der freien Dilatation somit um einen Vorgang, der durch ein Tensortripel und das zugehörige Ellipsoid vollständig beschrieben wird. Es gelten daher wörtlich die auf Seite 158 abgeleiteten Beziehungen, nach denen sich nur fünf Gruppen von Kristallklassen phänomenologisch verschieden verhalten.

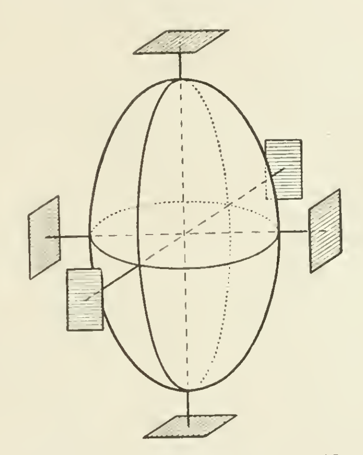


Fig. 348. Deformationsellipsoid mit den drei Hauptachsen. Die Flächen senkrecht zu den Hauptachsen stehen auch nach der Deformation senkrecht aufeinander.

Aus jenen Darlegungen folgt ohne weiteres, daß senkrecht zu den Hauptachsen der wirteligen Kristalle die Ausdehnnng nach allen Richtungen gleich groß ist, und daß kubische Kristalle sich wie isotrope Körper verhalten, das heißt, daß die Dilatation in allen Richtungen gleich groß ist. Die Winkel beliebiger Flächen im kubischen Kristallsystem ändern sich infolgedessen bei der Temperaturänderung nicht. Die Dispersion der Hauptachsen der Dilatation ist folgendermaßen zu verstehen. Wo sie vorhanden ist, läßt sich die Lage aller drei Hauptachsen nur für gegebenen Anfangs- und Endzustand, also eine ganz bestimmte Temperaturerhöhung, definieren. Die Lage ist eine etwas andere, wenn wir vom neuen Endzustand als Anfangszustand ausgehen und eine Temperaturänderung im gleichen Sinne vornehmen.

Das Dilatationsvermögen der Kristalle kann auf zwei Arten nachgeprüft werden.

Erstens, indem man mittels eines Goniometers, dem ein Erhitzungsofen beigegeben ist, die Winkeländerungen als Funktion der Temperaturänderung bestimmt *(Mitscherlich, Neumann, Fletcher, Beckenkamp, Hecht, Rinne).*

Zweitens, indem man die linearen Dilatationen besonders in Richtung der Hauptachsen direkt bestimmt *(Pfaff, Fizeau, Benoit, Abbe, Schrauf, Pulfrich).* Die zweite Methode benötigt natürlich ganz besondere Apparate, da diese Ausdehnungen absolut kleinen Beträgen entsprechen. Man bestimmt die Differenz zwischen der Dilatation des

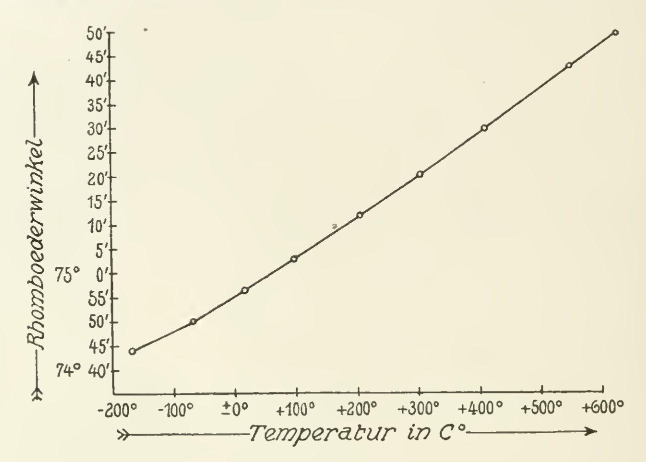


Fig. 349. Winkeländerung des Calcitrhomboeders $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ (Normalenwinkel) im Temperaturintervall von -165^0 C bis $+596^0$ Celsius (nach *Rinne*).
Totale Änderung von -165^0 bis $+596^0 = 1^0\ 9'\ 20''$
Achsenverhältnis bei -165^0 a : c = 1 : 0,8508
$+20^0$ a : c = 1 : 0,8549
$+596^0$ a : c = 1 : 0,8733.

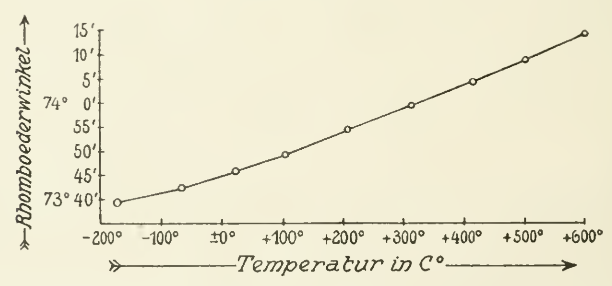


Fig. 350. Winkeländerung des Dolomitrhomboeders $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ im Temperaturintervall von -170^0 C bis $+590^0 = 0^0\ 36'\ 42''$ (nach *Rinne*).
Achsenverhältnis bei -170^0 a : c = 1 : 0,8304
$+22^0$ a : c = 1 : 0,8324
$+590^0$ a : c = 1 : 0,8419.

untersuchten Kristalles und eines Normalkörpers von bekanntem Verhalten mittels eines empfindlichen optischen Verfahrens. Das Instrument heißt Dilatometer.

Die Winkeländerungen mit der Temperatur und die daraus berechneten Änderungen der kristallographischen Konstanten (Achsenverhältnis, Achsenwinkel) gehen aus folgenden,

von *Rinne* und seinen Schülern untersuchten Beispielen hervor. Die Winkeländerung (Normalenwinkel) ist als Temperaturfunktion aufgetragen. (Fig. 349 bis 352.)

Die Änderung des Spaltungswinkels von Kalkspat mit der Temperatur ist relativ groß, die des kristallgeometrisch und chemisch verwandten Stoffes Dolomit erfolgt im gleichen Sinne, ist aber bedeutend kleiner, so daß mit steigender Temperatur die Ähnlichkeit der Formen geringer wird. Wie sich verschiedene Flächen an ein und dem-

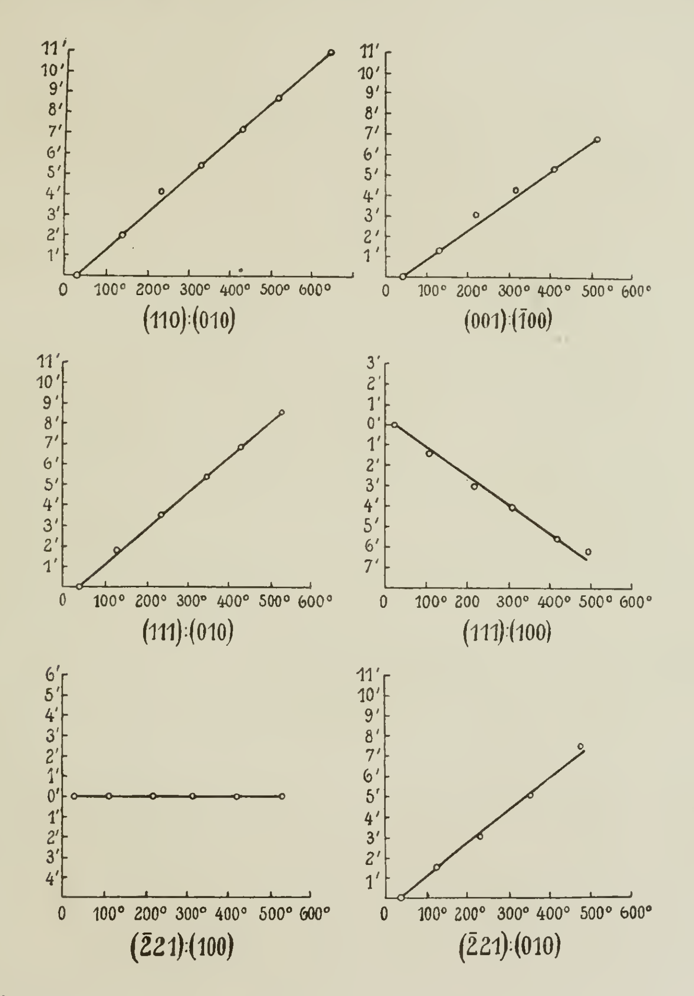


Fig. 351. Änderungen verschiedener Winkel bei Diopsid von 0°—600° (nach *Großmann*).

(110):(010)	Intervall	737°	Änderung	+ 0° 13′ 34″
(001):$(\bar{1}00)$	„	512°	„	+ 0° 6′ 35″
(111):(010)	„	499°	„	+ 0° 8′ 24″
(111):(100)	„	503°	„	— 0° 6′ 1″
$(\bar{2}21)$:(100)	„	516°	„	— 0° 0′ 7″
(221):(010)	„	495°	„	+ 0° 8′ 53″.

Achsenverhältnis + 17° a : b : c = 1,09213 : 1 : 0,58931 β = 74° 10′ 9′
+ 300° a : b : c = 1,08945 : 1 : 0,58760 β = 74° 6′ 9′
+ 500° a : b : c = 1,08762 : 1 : 0,58604 β = 74° 3′ 57″.

selben Mineral verhalten können, geht aus den Untersuchungen hervor. Aus dem Deformationsellipsoid läßt sich *(Wülfing)* berechnen, in welchen Richtungen die größten Veränderungen zu erwarten sind.

Die Beispiele zeigen, wie die Achsenverhältnisse von der Temperatur abhängig sind, wie also zu jeder einigermaßen genauen Angabe ein Temperaturwert gehört. Gewöhnlich bezieht man die den Kristallarten beigeschriebenen Achsenverhältnisse auf Zimmertemperatur, diese ist also überall da vorauszusetzen, wo keine nähere Bestimmung angegeben ist.

Hinsichtlich der Dilatation in Richtung der Hauptachsen gilt folgendes: Sind X, Y, Z die Haupthalbachsen des Deformationsellipsoides, die bei der Temperaturerhöhung um 1° aus den Radien der Einheitskugel (r = 1) hervorgegangen sind, so stellen λ_1, λ_2, λ_3 der nachfolgenden Gleichungen die linearen Hauptdilatationen oder Ausdehnungskoeffizienten in Richtung der Hauptachse dar.

$$X = 1 + \lambda_1; \quad Y = 1 + \lambda_2; \quad Z = 1 + \lambda_3.$$

Diese Ausdehnungskoeffizienten sind selbst eine Funktion der Temperatur.

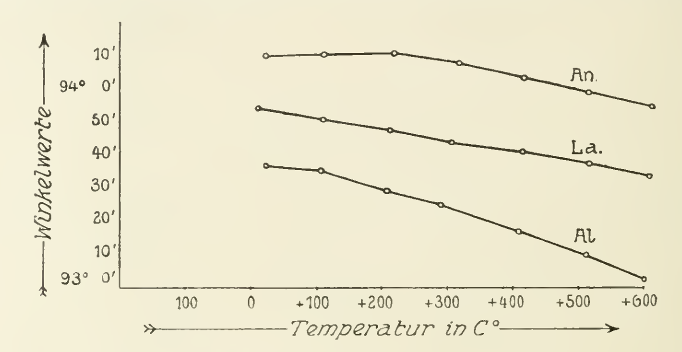


Fig. 352. Änderung des Winkels (001):(010) verschiedener Plagioklase (nach *Großmann*).
An = Anorthit; La = Labradorfeldspat; Al = Albit.

Ist λ^0_1 Ausdehnungskoeffizient bei 0°, so ist der Ausdehnungskoeffizient bei $t^0 = \lambda^{(t)}_1 = \lambda^0_1 + \alpha_1 t$, wenn α_1 eine Konstante ist (Zuwachskoeffizient). Es seien nach den Messungen von *Fizeau* und *Benoit* einige Werte von Ausdehnungskoeffizienten und Zuwachskoeffizienten zusammengestellt. (Nach *Liebisch* und *Voigt*.)

Im rhombischen System bezieht sich λ_1 auf die kristallographische a-, λ_2 auf die kristallographische b- und λ_3 auf die kristallographische c-Achse.

In der Wirtelgruppe ist λ_1 || der Hauptachse, λ_2 senkrecht dazu.

Rhombisches System

	λ_1	λ_2	λ_3	α_1	α_2	α_3
Aragonit . .	$9{,}90 \cdot 10^{-6}$	$15{,}72 \cdot 10^{-6}$	$33{,}25 \cdot 10^{-6}$	$0{,}64 \cdot 10^{-8}$	$3{,}68 \cdot 10^{-8}$	$3{,}36 \cdot 10^{-8}$
Topas . . .	4,23	3,47	5,19	1,42	1,68	1,82

Hexagonales System

	λ_1	λ_2	α_1	α_2
Beryll	$-1{,}52 \cdot 10^{-6}$	$0{,}84 \cdot 10^{-6}$	$1{,}14 \cdot 10^{-8}$	$1{,}32 \cdot 10^{-8}$
Jodsilber	$-2{,}26 \cdot 10^{-6}$	$0{,}10 \cdot 10^{-6}$	$-4{,}26 \cdot 10^{-8}$	$1{,}38 \cdot 10^{-8}$

Tetragonales System

	λ_1	λ_2	α_1	α_2
Rutil	$8{,}29 \cdot 10^{-6}$	$6{,}70 \cdot 10^{-6}$	$2{,}24 \cdot 10^{-8}$	$1{,}10 \cdot 10^{-8}$
Vesuvian	$6{,}70 \cdot 10^{-6}$	$7{,}72 \cdot 10^{-6}$	$1{,}74 \cdot 10^{-8}$	$1{,}66 \cdot 10^{-8}$

Trigonales System

	λ_1	λ_2	α_1	α_2
Quarz	$6{,}99 \cdot 10^{-6}$	$13{,}24 \cdot 10^{-6}$	$2{,}04 \cdot 10^{-8}$	$2{,}38 \cdot 10^{-8}$
Calcit	$25{,}57 \cdot 10^{-6}$	$-5{,}75 \cdot 10^{-6}$	$1{,}60 \cdot 10^{-8}$	$0{,}83 \cdot 10^{-8}$
Turmalin	$7{,}77 \cdot 10^{-6}$	$3{,}06 \cdot 10^{-6}$	$3{,}20 \cdot 10^{-8}$	$1{,}82 \cdot 10^{-8}$

Kubisches System

	λ	α
Diamant	$0{,}60 \cdot 10^{-6}$	$1{,}44 \cdot 10^{-8}$
Steinsalz	$38{,}59 \cdot 10^{-6}$	$4{,}48 \cdot 10^{-8}$
Sylvin . . . : . .	$35{,}97 \cdot 10^{-6}$	$5{,}14 \cdot 10^{-8}$
Fluorit	$17{,}96 \cdot 10^{-6}$	$3{,}82 \cdot 10^{-8}$

Wo kein Vorzeichen steht, handelt es sich um Ausdehnung. Man sieht aus der Zusammenstellung, daß es Mineralien gibt, die in einer Hauptrichtung beim Erhitzen sich kontrahieren. In den meisten Fällen wird in den anderen Richtungen die Ausdehnung so groß sein, daß im ganzen dennoch eine Volumvergrößerung erfolgt. Eine Ausnahme in letzterer Hinsicht stellt Jodsilber dar. Dieses kontrahiert sich beim Erhitzen auch volumetrisch in der Nähe von Null Grad. Derartige Erscheinungen müssen mit innerkonstitutionellen Veränderungen in Zusammenhang gebracht werden und sind von großer Wichtigkeit für die Beurteilung mancher Modifikationsänderungen.

Sobald die Struktur bekannt ist, müssen Ausdehnungen und Kontraktionen natürlich auf das Elementarparallelepiped und die Einzelmassenteilchenabstände bezogen werden. Um über die Größenordnung der Veränderungen Aufschluß zu erhalten, seien Beispiele erwähnt.

Die Kantenlänge des in Figur 270 Seite 135 gezeichneten Elementarwürfels von Pyrit ist bis 18,5° Celsius $5{,}404 \cdot 10^{-8}$ cm. Der Würfel bleibt beim Erhitzen oder Abkühlen Würfel, die Dimensionen sind bei $-46{,}2°$ $5{,}401 \cdot 10^{-8}$ cm, bei $+61{,}5°$ $5{,}406 \cdot 10^{-8}$ cm. Es handelt sich also auch gittertheoretisch um sehr kleine Beträge.

Die drei Verbindungen NaCl, KCl, KBr kristallisieren kubisch und besitzen ein und dieselbe Struktur (s. Seite 165).

Es sind die Kantenlängen der Elementarwürfel und ihre relativen Dilatationen aus folgender Tabelle ersichtlich.

NaCl . .	$a_{20} = 5{,}48$ bezw. $5{,}63 \cdot 10^{-8}$ cm	$\frac{\Delta a_{20}}{\Delta t}$ pro 1°	$= 2{,}2 \cdot 10^{-12}$ cm
KCl . . .	$6{,}26 \cdot 10^{-8}$ cm		$= 2{,}3 \cdot 10^{-12}$ cm
KBr . . .	$6{,}56 \cdot 10^{-8}$ cm		$= 2{,}6 \cdot 10^{-12}$ cm

Kennt man die Struktur noch nicht, so kann man wenigstens die Dilatationen der topischen Achsen der Grammmolelementarparallelepipede (s. Seite 164) angeben.

Für Fe_2O_3, den rhomboedrisch holoedrisch kristallisierenden Eisenglanz (Hämatit), berechnet sich $\chi_{25}{}^{0} = 3{,}280$

$\omega_{25} = 4{,}479.$

Die Änderungen der topischen Achsen sind bei der Erhitzung von 25° auf 26°

$$\frac{\Delta \chi_{25}}{\Delta T} \text{ pro } 1° = +2{,}7 \cdot 10^{-5} = +0{,}000027$$

$$\frac{\Delta \omega_{25}{}^{0}}{\Delta T} \text{ pro } 1° = +3{,}6 \cdot 10^{-5}.$$

Für die rhombisch kristallisierenden Salze K_2SO_4 und Rb_2SO_4 erhält man folgende Werte:

	χ_{20}	ψ_{20}	ω_{20}	$\frac{\Delta\chi_{20}}{\Delta t}$ pro 1^0	$\frac{\Delta\psi_{20}}{\Delta t}$	$\frac{\Delta\omega_{20}}{\Delta t}$
K_2SO_4 . .	5,346	3,062	3,966	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Rb_2SO_4 . .	5,553	3,178	4,156	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$

Mit der Wärmezufuhr ändert sich auch der Energieinhalt der Kristalle. Der Wärmeinhalt besteht bei festen Körpern in den Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslagen. Die Gleichgewichtslagen bilden Raumgitter, nicht die Einzelatomlagen, die um die Gitterpunkte schwingen. Doch sind die Amplituden der Schwingungen im Mittel klein gegen die Atomabstände. Die wichtigste Größe zur Berechnung dieser Energieinhalte ist die spezifische Wärme. Sie gibt die Anzahl der Wärmeeinheiten an, die unter gegebenen Bedingungen (konstanter Druck oder konstantes Volumen) notwendig sind, um die Temperatur eines Grammes der Substanz um 1^0 Celsius zu erhöhen. Besonders wichtig für die Theorie der Mechanik der Kristallgitter, für die Aufstellung der Zustandsgleichungen für feste Stoffe, für die Voraussage des Ablaufes chemischer Reaktionen ist die Kenntnis der Temperaturfunktion der spezifischen Wärme. Nachdem es *Einstein* gelungen ist (in Anwendung der Quantentheorie), den Verlauf der spezifischen Wärme für alle Temperaturen qualitativ richtig darzustellen, haben die Bemühungen von *Nernst*, *Grüneisen*, *Karman*, *Born*, *Debye* und anderen bereits zur Aufstellung von Formeln geführt, die bei einfachen Kristallen auch quantitativ den Gang der Veränderung richtig darstellen. Auch hier ist wieder bei der theoretischen Ableitung auf die zwei Bewegungsmöglichkeiten der Massenteilchen (siehe Elastizität und thermische Dilatation) Rücksicht zu nehmen.

b) Die homogene Deformation unter allseitig gleichem Druck

Werden Kristalle bei konstanter Temperatur durch einen allseitig gleich wirkenden Druck komprimiert, so entstehen Deformationen, die denen der freien Dilatation durchaus analog sind. Das System der Hauptdruckachsen ist aber da, wo eine Achsendispersion möglich ist, nicht notwendig parallel dem der thermischen Hauptdilatationsachsen, die Größenwerte selbst stehen in anderen Verhältnissen zueinander. Es läßt sich daher im allgemeinen (kubische Kristalle ausgenommen) eine durch gleichmäßige Temperaturerhöhung hervorgerufene Dilatation nicht durch hydrostatischen Druck kompensieren.

Wenn wir einen aus Ionen aufgebauten Kristall, beispielsweise Kochsalz (Na^+-Ion, Cl^--Ion) betrachten, so müssen wir annehmen, daß zwischen den verschieden geladenen

Teilchen ein Kontraktionsbestreben vorhanden ist, das durch eine Abstoßungskraft in den Gleichgewichtslagen kompensiert wird. Der Ionenabstand ist hier $\frac{a}{2}$, wenn a die Kantenlänge des Würfels ist (siehe auch Fig. 353).

Madelung hat versucht, das Kontraktionsbestreben aus theoretischen Überlegungen als Arbeit auszurechnen. Er fand für Steinsalz den Wert $\frac{13{,}94\ e^2}{\frac{a}{2}}$, wenn e die Ladung eines Elektrons darstellt. ($4{,}76 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.) Die entgegenwirkende Arbeit bei Steinsalz muß nach ihm annähernd eine Funktion $\frac{k}{\left(\frac{a}{2}\right)^9}$ sein, wobei k eine Konstante ist. In beiden Fällen ist vorausgesetzt, daß die unendlich weit voneiander entfernten Ionen sich unendlich langsam zum Kristallgitter vereinigen. Die angegebenen Werte sind die bei diesem Prozeß von den zwei Kräften geleisteten Arbeiten. Die Kräfte selbst halten sich in der Endlage im Gleichgewicht.

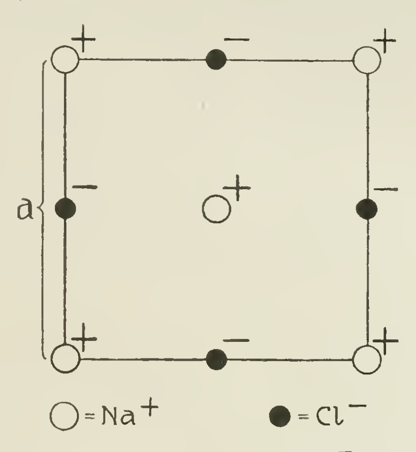


Fig. 353. (001) Ebene im Typus Steinsalz mit Angabe der +- und —-Ladungen.

Der elektrische Widerstand gegen allseitige Kompression wird offenbar auf diesen elektrischen Kräften beruhen und läßt sich daraus berechnen. Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentell gefundenen ist sehr gut und läßt hoffen, daß die mechanischen elastischen Kräfte sich durchweg auf elektrische Kräfte zurückführen lassen.

II. Wärme- und Elektrizitätsleitung

In isotropen Medien pflanzt sich die von einem punktförmigen Wärmezentrum ausgehende Wärme in allen Richtungen gleich rasch fort. Die Isothermenfläche, das heißt der geometrische Ort aller um das Wärmezentrum herumliegenden Punkte, die nach einer bestimmten Zeit die gleiche Temperatur erlangt haben, ist eine Kugeloberfläche. In anisotropen Medien pflanzt sich im allgemeinen die Wärme in verschiedenen Richtungen verschieden rasch fort.

Die Theorie der Wärmeleitung in Kristallen kann noch nicht als abgeschlossen gelten, sie hat sich ohne eigentliche Begründung als Anpassung an die phänomenologischen Ergebnisse herausgebildet. Es scheint darnach *(Thompson, Lodge, Stenger)*, daß der Vorgang zentrosymmetrisch verläuft, daß in Richtung und Gegenrichtung keine merklichen Unterschiede vorhanden sind. Auch rotatorische Effekte mit bestimmtem Drehsinn, wie sie in einer Parawirtelgruppe, in triklinen und monoklinen Kristallen erwartet werden könnten, wurden auf experimentellem Wege bis jetzt nicht nachgewiesen *(Soret, Voigt)*. Die Isothermenfläche ist im allgemeinen Fall die Oberfläche eines dreiachsigen

Ellipsoides. Die drei Hauptachsen des Ellipsoides heißen Hauptachsen der Leitfähigkeit. Die Spezialisierung auf die einzelnen Kristallklassen erfolgt nun wieder nach genau den gleichen Prinzipien, wie sie auf Seite 158 auseinandergesetzt worden sind. Es ergibt sich daraus, daß sich senkrecht zur Hauptachse wirteliger Kristalle die Wärme nach allen Richtungen gleich rasch fortpflanzt und daß in kubischen Kristallen überhaupt keine Richtungsverschiedenheiten wahrnehmbar sind.

Die Leitfähigkeiten werden gemessen als Anzahl der Grammkalorien, die beim Temperaturgefälle von 1^0 pro 1 cm durch eine Fläche von 1 cm^2 in der Zeit einer Minute fließen. Die Größe der Hauptachsen der Isothermenellipsoide ist proportional den Quadraten der Hauptleitfähigkeiten.

Währenddem die direkte Bestimmung der inneren Leitfähigkeiten *(Tuchschmidt, Weber)* technisch auf große Schwierigkeiten stößt, ist eine Berechnung aus Isothermenfiguren relativ einfach. Eine beliebige Schnittfläche (diametral gelegt) schneidet aus einem Ellipsoid eine Ellipse als Schnittfigur heraus. Im dreiachsigen Ellipsoid gibt es (s. Seite 176) zwei Ebenen, für welche die Schnittellipse zum Kreis wird, im Rotationsellipsoid findet sich senkrecht zur Hauptachse (kristallographisch also auf der Basisebene) eine kreisförmige Schnittfigur. Diese Isothermenschnittfiguren lassen sich nun nach *Sénarmont* direkt bestimmen. Es wird die flächenhafte Wärmeausbreitung in einer dünnen Platte bei punktförmiger Wärmequelle wie folgt sichtbar gemacht. Die dünne Platte wird in der Mitte durchbohrt und beiderseits mit einer dünnen Wachsschicht überzogen. In das Loch wird ein Draht eingeführt, der am andern Ende erhitzt wird. Durch die Wärmeleitung in der Kristallplatte beginnt das Wachs, nach außen fortschreitend zu schmelzen. Die Schmelzgrenze stellt in jedem Moment eine Isothermenkurve dar. Hat die Kurve die gewünschte Größe, so wird die Erwärmung unterbrochen. Dann schreitet das Erstarren von außen nach innen fort, wobei die Schmelzgrenze als kleiner Wust sichtbar wird. *Röntgen* hat andererseits folgendes Verfahren angegeben. Die gereinigte und polierte Fläche wird behaucht und eine erhitzte metallische Spitze darauf gesetzt. Dann verdunstet die Hauchschicht in der Umgebung der Spitze, die Verdunstungsgrenze wandert isotherm nach außen. Unterbricht man den Versuch und bestreut die Platte mit Lycopodiumpulver, so bleibt dieses an den mit Hauch noch bedeckten Stellen haften, währenddem es an den hauchfreien Stellen durch Abklopfen leicht wieder entfernt werden kann. Die Grenze gibt scharf die Isotherme an. Untersucht man die Isothermenkurven nach diesen Methoden auf Hauptschnittebenen des Ellipsoides, so läßt sich aus den Halbachsen der Ellipse das Verhältnis zweier Hauptleitfähigkeiten berechnen, es entspricht dem Verhältnis der Quadrate aus den Halbachsen.

Über die Verhältnisse der Halbachsen solcher Ellipsen und der daraus abgeleiteten Leitfähigkeiten mögen folgende Zahlen Aufschluß geben.

Rhombisches System in Richtung der Hauptachsen, die zugleich den kristallographischen Achsen entsprechen:

Baryt . . . a : b : c	1,064 : 1 : 1,027	$\lambda_1 : \lambda_2 : \lambda_3$ = 1,13 : 1 : 1,05
Coelestin . .	1,037 : 1 : 1,083	1,075 : 1 : 1,17

Wirtelige Kristalle

Hexagonal:	Beryll . .	a : c = 0,90	$\lambda_1 : \lambda_2$ = 0,81
	Apatit . .	= 0,96	0,92
Tetragonal:	Rutil . .	= 0,80	0,64
	Zirkon . .	= 0,90	0,81

Trigonal:	Calcit . .	a : c = 0,913	$\lambda_1 : \lambda_2$ = 0,835
	Quarz . .	= 0,762	0,580
	Turmalin .	= 1,15	1,32

Absolute Werte der Leitfähigkeit demonstrieren folgende Zahlen (Grammkalorien bei Temperaturgefälle 1° pro 1 cm und 1 cm² Querschnitt in Minute)

Kupfer . . . $\lambda = 55$
Steinsalz . . . $\lambda = 0{,}6$

Calcit (nach *Tuchschmidt*) $\lambda_1 = 0{,}472$; $\lambda_2 = 0{,}576$, daraus Verhältnis 0,82.
Quarz (nach *Tuchschmidt*) $\lambda_1 = 0{,}957$; $\lambda_2 = 1{,}576$, daraus Verhältnis 0,61.

Die Leitfähigkeiten sind also zum Teil sehr verschieden und geben Veranlassung, gute von schlechten Wärmeleitern zu unterscheiden. Der Wärmeleitung analog verhält sich die Elektrizitätsleitung. Rotatorische Effekte sind hier jedoch als sogenannter natürlicher und als magnetischer „Halleffekt" bekannt.

Die kinetische Theorie führt die Elektrizitätsleitung auf frei bewegliche Elektronen zurück. Neben ihr kommt auch eine elektrolytische Leitung in Frage, das heißt ein Ladungstransport durch Ionen. Nur wird es hier sehr schwer zu unterscheiden sein, ob diese Leitfähigkeit nicht durch kleine, nicht im Raumgitter angeordnete Beimengungen verursacht wird.

Warburg, *Tegetmaier*, *Lorenz*, *Dölter*, *Haber*, *Bäckstrom*, *Curie* haben sich neben vielen anderen um diese Frage bemüht. Ihre Ergebnisse machen es sehr wahrscheinlich, daß manche Kristalle aus Ionen aufgebaut sind (s. Seite 199).

12. Optische Erscheinungen

Die für den Mineralogen wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Kristalle sind die optischen. Die Bestimmung der optischen Konstanten irgend eines Kristalles ist relativ einfach, sie läßt sich an mikroskopisch kleinen Kriställchen oder dünnen, beliebig umgrenzten Platten ausführen. Alle Mineralien, deren Verhalten dem Licht gegenüber bekannt ist, werden am zuverlässigsten mittels dieser Konstanten identifiziert. Ja manchmal ist die optische Methode die praktisch einzig mögliche Bestimmungsmethode.

Die Theorie der Kristalloptik hat im Laufe der Zeiten ihre Grundlagen mehrfach gewechselt, der Komplex der Tatsachen ist unverändert geblieben.

Die rein elastischen Lichttheorien stellen das Licht als transversale Schwingungen eines elastischen und inkompressiblen Mediums, des Äthers, dar, eines Mediums, das sich überall zwischen den materiellen (ponderablen) Körperteilchen befinden soll (*Huyghens*, *Fresnel*, *Cauchy*, *Neumann*, *Green*, *Mc Cullagh*, *Lamé*). Sie wurden erweitert, indem man Wechselwirkungen zwischen den ponderablen Teilchen und Ätherteilchen annahm (z. B. *Voigt*).

Die Maxwellsche elektromagnetische Lichttheorie behält die Vorstellung eines kontinuierlich verbreiteten Äthers bei. Dem Äther werden nun aber elektrische und magnetische Felder zugeschrieben. An Stelle der periodischen mechanischen Äther-

schwingungen tritt die hin- und herschwankende elektrische und magnetische Feldstärke. Mechanische Modelle zur Veranschaulichung der elektromagnetischen Eigenschaften des Äthers wurden mehrfach (*Maxwell*, *Bjerknes*, *Korn* usw.) in Vorschlag gebracht. In der erweiterten elektromagnetischen Theorie ist der Einfluß der ponderablen Materie auf die Erscheinungen des Lichtes als Einfluß der elektrischen Elementarteilchen (Elektronen) in Form von Dipolen in Rechnung gestellt. Diese elektrisch geladenen Elementarteilchen schwingen selbst mit und geben so Veranlassung zu einer Reihe von Erscheinungen, die sonst nicht erklärt werden können (*Drude* usw.).

Für einen Teil der Physiker ist der Äther unwirklich geworden, die Kristalloptik im Speziellen kurzweg eine Elektrodynamik der Raumgitter (*Ewald*, *Hilbert*, *Born*). „Außer den ‚mechanischen', über kurze Entfernungen praktisch zeitlos wirkenden Kräften zwischen den Partikelchen sind die von ihren Ladungen herrührenden elektromagnetischen Kräfte zu berücksichtigen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten und mit dem reziproken Quadrat der Entfernung abnehmen." Es gilt, die Kristalloptik rein strukturtheoretisch zu begründen. Zweifellos scheint das der Weg, der für den Kristallographen der gegebene ist, zu sein. Das homogene Diskontinuum ist für diesen der Grundbegriff des kristallinen Zustandes. Eine Zurückführung aller Eigenschaften auf die diskontinuierliche Struktur der Materie scheint ihm erstes Ziel aller theoretischen Anschauungen sein zu müssen.

*Ewald*s und *Born*s Untersuchungen gestatten bereits, die wesentlichen Erscheinungen, die wir im folgenden kennen lernen, von diesem Gesichtspunkt aus abzuleiten. Der Zeitpunkt scheint nicht mehr fern, wo es gelingen wird, aus dem Strukturbild und der chemischen Konstitution der Kristalle die optischen Konstanten zu berechnen. Dadurch aber werden Zusammenhänge klargestellt, die für den Mineralogen und Kristallographen von fundamentaler Bedeutung sind, an deren Erforschung er sich im Wettstreit mit den Physikern beteiligen muß. Elektrodynamisch ergeben sich die Phänomene der Kristalloptik als Resultate komplizierter Rechnungen. Es läßt sich nicht bestreiten, daß eine gewisse Anschaulichkeit, die der älteren Lichttheorie innewohnt, hierbei verloren geht. Zur Zeit ist es noch nicht angängig, in einem mineralogischen Lehrbuch die diesbezüglichen Ableitungen der für das Mineralbestimmen wichtigsten Phänomene in einfach verständlicher Form darzubieten.

Nun benötigen aber die praktisch wichtigen kristallographischen Erscheinungen zu ihrer Deutung die Kenntnis nur weniger Begriffe. Sie kehren in jeder Theorie wieder und stehen dann lediglich mit anderen Grunderscheinungen in Verbindung, es kommt ihnen sozusagen eine andere Verbildlichung zu.

Indem versucht wird, die Zahl der für das Verständnis notwendigen Begriffe auf ein Minimum einzuschränken, von allen Darstellungen abzusehen, die vom Standpunkte der elastischen Lichttheorie notwendige Ergänzungen waren, soll an Einheitlichkeit und Übersichtlichkeit gewonnen werden. Zur Veranschaulichung dieser Begriffe ist für den Anfänger der Hinweis auf die elastische Lichttheorie wohl das beste. Er kann ruhig mit ihren Bildern weiter operieren, ohne in Konflikt mit dem hier unterbreiteten Tatsachenmaterial zu kommen. Da aber die so zu erläuternden Begriffe auf eine kleine Zahl reduziert werden, wird er geringe Schwierigkeiten haben, sie nach einer anderen Theorie umzudeuten, wenn ein Bedürfnis nach Vertiefung sich geltend macht.

a) Grundbegriffe der Kristalloptik

Licht ist ein regelmäßig periodischer Vorgang (Schwingung), der sich mit einer gewissen endlichen Geschwindigkeit im Raume ausbreitet. Das einfachste Bild, das wir uns vom Licht machen können, ist das transversaler Schwingungen eines überall vorhandenen Mediums,

des Äthers. Transversal heißen die Schwingungen, weil wir annehmen müssen, daß sie senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung erfolgen. Die Schwingungen, die den periodischen Wechsel einer Vektorgröße (Lichtvektor) veranschaulichen, sind einfache harmonische Sinusschwingungen (siehe Fig. 354).

Die Entfernung zweier nächster, im gleichen Schwingungszustand (gleicher Phase) befindlichen Punkte einer in bestimmter Richtung sich ausbreitenden Lichtbewegung wird Wellenlänge (λ) genannt.

Die Schwingungsdauer T ist die Zeit der periodischen Wiederholung, das heißt die Zeit, die zur Ausführung einer Schwingung notwendig ist. Die Geschwindigkeit, mit der sich von einem Punkte aus Licht im Raum ausbreitet, die Lichtgeschwindigkeit (v) steht mit der Wellenlänge und der Schwingungsdauer in einfachem Zusammenhang.

Es muß $\frac{\lambda}{T} = v$ sein.

Im leeren Raum ist v, unabhängig von λ, eine konstante Zahl, nämlich $3 \cdot 10^{10}$ cm pro Sekunde. In ponderabeln Medien ändert sich die Geschwindigkeit, sie wird nun auch von λ abhängig.



Fig. 354. Das Licht als transversale Schwingung.

Die Geschwindigkeit der Lichtfortpflanzung selbst müssen wir noch näher definieren. Wir denken uns im folgenden immer Licht einer ganz bestimmten Art, einer einzigen Wellenlänge λ, und wollen derartiges Licht homogen nennen. Pflanzt sich nun von einem leuchtenden Punkt homogenes Licht nach allen Seiten fort, so ist die Lichtwirkung nach einer bestimmten Zeit (t) bis zu gewissen Punkten im gesamten Umkreis gelangt. Den geometrischen Ort aller dieser Punkte nennen wir die Wellenfläche (Strahlenfläche). In einem homogenen Medium, in dem in einer Richtung die für die Ausbreitungsgeschwindigkeit maßgebenden Verhältnisse sich ja nicht ändern, müssen die zu einer Lichtquelle gehörigen Wellenflächen für verschiedene t-Werte offenbar alle einander ähnlich oder ähnlich gelegen sein. In einem homogenen, isotropen Medium, worin keine Richtung vor einer anderen ausgezeichnet ist, ist die Wellenfläche eine Kugel. In einem anisotropen Medium kann die Ausbreitungsgeschwindigkeit sehr wohl eine Funktion der Richtung sein, die Wellenfläche eine von der Kugelform abweichende, geschlossene Fläche darstellen. Da die Fortpflanzung des Lichtes eine geradlinige ist, haben die Radien die Bedeutung von Lichtstrahlen. Das nötigt uns, zwei Fortpflanzungsgeschwindigkeiten voneinander zu unterscheiden.

O sei (Fig. 355) eine homogene Lichtquelle, W_1 ein Teil der Wellenfläche nach der Zeit t, W_2 nach der Zeit $t + \Delta t$.

Längs des Strahles OS hat sich in der Zeit Δt das Licht von S_1 nach S_2 fortgepflanzt. $\frac{S_1 S_2}{\Delta t} = s$ nennen wir die Strahlengeschwindigkeit. Wir können nun aber auch fragen, wie weit senkrecht zu sich selbst in dieser Zeit ein kleines Stück der Wellenfläche verschoben wurde. Das zum Strahl OS_2 gehörige (durch S_1 gehende) Tangentialstück ist offenbar in dieser Zeit längs des Strahles nach S_2 gewandert. Wir ziehen OQ_2 (die Wellennormale) senkrecht zu der Tangentialebene und nennen $\frac{Q_1 Q_2}{\Delta t}$ die zu $S_1 S_2$ gehörige Normalengeschwindigkeit = v (Wellennormalengeschwindigkeit).

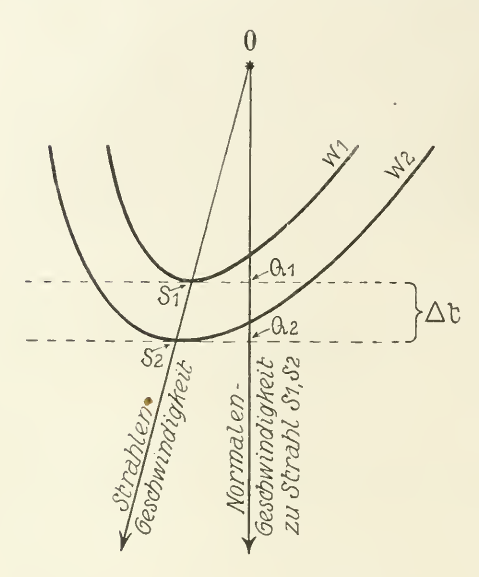


Fig. 355. Strahlen- und Normalengeschwindigkeit.

Alle Geschwindigkeiten, mit denen wir es im folgenden zu tun haben, sind Wellennormalen- oder kurz Normalengeschwindigkeiten. Auch wenn wir einmal der Kürze halber nur von Fortpflanzungsgeschwindigkeiten sprechen, sind die der Wellennormalen gemeint. Es gilt dies bereits für die Formel auf Seite 203.

Im isotropen Medium ist die Wellenfläche eine Kugel. Auf jeder Wellennormalenfläche steht der zugehörige Lichtstrahl als Kugelradius senkrecht. Strahlengeschwindigkeit und Normalengeschwindigkeit sind gleich groß, Strahl- und Wellennormale fallen zusammen. Im anisotropen Medium kann die Wellenfläche von der Kugeloberfläche abweichende Gestalt haben. Im allgemeinen tritt nun der in Fig. 355 gezeichnete Fall ein. Zu jeder Wellennormalengeschwindigkeit gehört eine besondere Strahlenrichtung. Wellennormale und zugehöriger Strahl fallen dann im allgemeinen nicht zusammen, sondern bilden einen Winkel miteinander. Bei bekannter Wellenfläche läßt sich natürlich sofort die zu einer Wellennormalen gehörige Strahlenrichtung bestimmen. Wir brauchen auf die speziellen Bestimmungsmethoden nicht einzugehen, es genügt, wenn wir stets eingedenk sind, nicht von Strahlenrichtungen, sondern von Wellennormalenrichtungen zu sprechen.

Das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im leeren Raum zur Normalengeschwindigkeit in irgend einem ponderabeln Medium wird Brechungsindex (n), Brechungsquotient, Brechungsexponent dieses Mediums genannt. Wenn wir von Glas sagen, es besitze den

Brechungsindex 1,5, so heißt das: die Geschwindigkeit des Lichtes beträgt darin $2 \cdot 10^{10}$ cm, denn $n = \frac{3 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^{10}} = 1,5$.

Ist das Medium isotrop, so ist der Brechungsindex von der Richtung unabhängig. Er stellt eine einzigartige Materialkonstante dar. Ist das Medium anisotrop, so gehört im allgemeinen zu jeder Wellennormalenrichtung ein besonderer Brechungsindex.

Aus der Beziehung $\frac{v_1}{v_2} = n_2$ (v_1 = Geschwindigkeit im leeren Raum, v_2 im Medium in einer bestimmten Richtung) geht hervor, daß der Brechungsindex der reziproke Wert der Normalengeschwindigkeiten ist, sofern die Geschwindigkeit im leeren Raum gleich Eins gesetzt wird.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in Luft ist nur sehr wenig von der im leeren Raum verschieden. (Ist jene = 1, so ist die in Luft = $\frac{1}{1,000294}$). Man vergleicht dann bei der Messung häufig die Geschwindigkeit in Luft mit der Normalengeschwindigkeit im Untersuchungsmaterial und braucht nur bei genauen Messungen die kleine Korrektur anzubringen.

Ist keine der auf einer Wellennormalen senkrecht stehenden Richtungen in bezug auf die periodische Lichtbewegung ausgezeichnet, so heißt das Licht natürlich. Veranschaulichen wir uns das Licht als transversale Ätherschwingungen, so müssen wir in diesem Falle annehmen, daß die Schwingungsrichtung senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung stets wechselt, so daß keine dieser Normalen im Mittel bevorzugt oder benachteiligt ist. Es wird verständlich sein, daß eine derartige Lichtbewegung in isotropen Medien zu erwarten ist, da in diesen alle Normalen zur Fortpflanzungsrichtung gleichwertig sind.

Dieser Umstand wird im allgemeinen in anisotropen Medien nicht mehr vorausgesetzt werden dürfen, und es erscheint a priori unwahrscheinlich, daß ein und derselbe Lichtvektor bald in dieser, bald in jener Richtung schwingt.

In der Tat können wir hier Lichtbewegungen wahrnehmen, bei denen der Lichtvektor nur in einer Transversalrichtung zur Fortpflanzungsrichtung schwingt. Zwei durch die Fortpflanzungsrichtung gehende, senkrecht aufeinander stehende Ebenen verhalten sich jetzt in bezug auf die Lichtbewegung grundverschieden. Die eine wird Polarisationsebene der Wellennormalen, die darauf senkrecht stehende Richtung Schwingungsrichtung genannt. Derartiges Licht heißt geradlinig oder linear polarisiert, oder hier kurzweg polarisiert (Fig. 356). Polarisiertes Licht ist somit Licht, bei dem eine durch die Wellennormale gelegte Ebene vor der dazu senkrechten bevorzugt ist. Damit ist die Definition wieder allgemein gegeben.

Unter bestimmten Bedingungen können wir Licht finden, das zum Teil polarisiert ist, bei dem, bildlich zu sprechen, die Schwingung nach einer Richtung häufiger erfolgt als nach der anderen. Es heißt teilweise polarisiert. So kann in einem glasartigen Medium von n = 1,8 bis 21 % des gebrochenen Lichtes polarisiert sein.

Zwei homogene Lichtwellen von gleicher Schwingungsrichtung und nahezu oder genau gleicher Fortpflanzungsrichtung beeinflussen sich gegenseitig, sie interferieren (Interferenz). Sie setzen sich zu einer Lichtbewegung zusammen, deren Zustand und Art aus den Einzelkomponenten wie folgt gefunden wird: Jede Lichtwelle ist durch eine Größe, die sogenannte Amplitude, in ihrer Intensitätswirkung bestimmt.

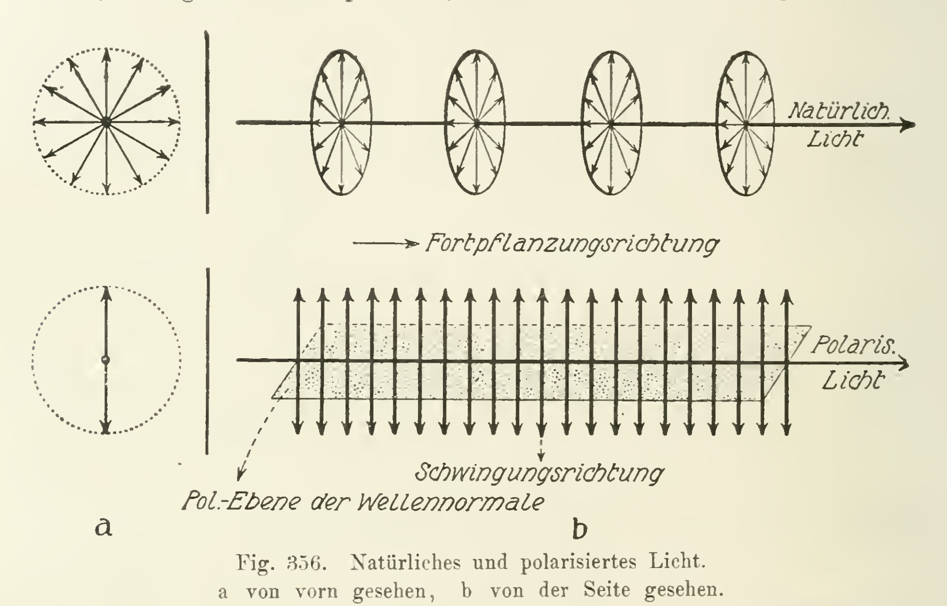


Fig. 356. Natürliches und polarisiertes Licht.
a von vorn gesehen, b von der Seite gesehen.

Die elastische Lichttheorie gibt von dieser Größe folgendes einfache Bild. Sie wird durch die maximale Entfernung (maximale Elongation) des schwingenden Punktes aus der Ruhelage dargestellt. (Siehe Fig. 354.)

Die Elongation in irgend einem Punkte zu irgend einer Zeit berechnet sich für harmonische Schwingungen nach $e = A \sin \varphi$. φ als Bruchteil von 360^0 heißt die Phase. Die ganze Schwingungsdauer entspricht $\varphi = 360^0$, die halbe $\varphi = 180^0$ usw. Betrachtet man die sich fortbewegende Schwingung, so ist $\varphi = 360^0$ der Wellenlänge, $\varphi = 180^0$ der halben Wellenlänge gleich. Die Elongation erscheint daher auf der einen Seite der Fortpflanzungsrichtung positiv, auf der anderen negativ (Wellenberg und Wellental). Der Unterschied in der Phase zweier interferierenden Wellen heißt Phasenunterschied oder auf λ bezogen Gangunterschied. Es gilt nun für die Inter-

ferenz folgender einfache Satz: Die Elongation der resultierenden Lichtbewegung in einem Punkte ist der Summe der Einzelelongationen gleich, die Amplitude A_r wird aus den Einzelamplituden ($A_1 A_2$) berechnet nach

$$A_r^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2 A_1 A_2 \cos \Delta$$

wo Δ die Phasendifferenz ist.

Konstruktiv löst sich die Aufgabe, wie die Figuren 357 zeigen.

Je nach der Phasendifferenz tritt Verstärkung oder Schwächung auf. Zwei Fälle treten besonders hervor. Ist der Gangunterschied eine gerade Anzahl von $\frac{\lambda}{2}$ (also $n\lambda$), so addieren sich die Lichtbewegungen zu einer Bewegung mit größtmöglicher Amplitude. (φ 360° bezw. 0°.) Ist der Gangunterschied eine ungerade Anzahl $\frac{\lambda}{2}$ (kurz $\frac{\lambda}{2}$, Phasen-

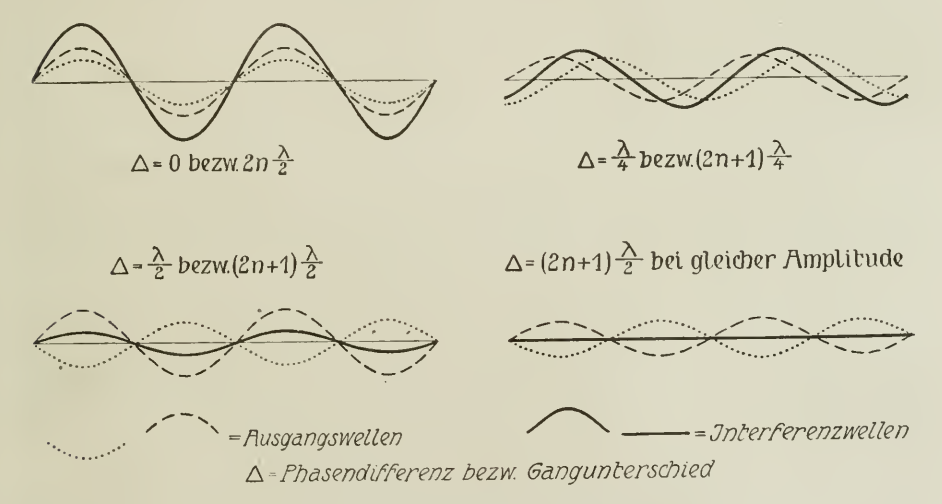


Fig. 357. Interferenzerscheinungen.

unterschied = 180°) und sind die Amplituden gleich groß, so kompensieren sich die beiden Lichtbewegungen vollständig. Die resultierende Amplitude ist = 0.

Die Intensität des Lichtes ist bei polarisiertem Licht dem Quadrat der Amplitude proportional. Im ersten Falle ist somit die höchste Lichtstärke vorhanden, im zweiten Fall tritt Kompensation zur Dunkelheit ein.

Hinsichtlich der Lichtintensität ist noch folgendes zu bemerken. Die Intensität einer Lichtwelle, die sich in einem homogenen Körper fortpflanzt, bleibt im allgemeinen nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmendem zurückgelegten Weg ab. Die Energie wird teils in andere Energien umgewandelt. Man nennt diese Erscheinungen die Absorption des Lichtes. Sie hat in verschiedenen Mineralien ganz verschiedene Beträge, ist auch für ein und dasselbe Mineral von λ abhängig. Mineralien mit geringer Absorption sind durchsichtig, die mit starker Absorption undurchsichtig oder opak.

Wir haben bis jetzt stets von homogenem Licht, das heißt von Licht einer einzigen Wellenlänge λ gesprochen. Das gewöhnliche Tageslicht besteht aus Lichtbewegungen, deren λ verschieden ist; von ca. $7000 \cdot 10^{-8}$ cm bis $4000 \cdot 10^{-8}$ cm sind in dem sichtbaren Teil des Spektrums alle Wellenlängen enthalten. Licht von einer einzigen Wellenlänge erscheint uns farbig, und zwar gehört zu jeder Wellenlänge eine ganz bestimmte Farbe. Die Farbe geht von Violett (kleinstes λ) über Blau, Grün, Gelb, Orange nach Rot (größtes λ) über.

Folgende Tabelle gibt über die Beziehungen Auskunft:

	λ		λ
Äußeres Violett . . .	$4060 \cdot 10^{-8}$ cm	Grün-Gelb	$5320 \cdot 10^{-8}$ cm
Violett	4230 „	Gelb	5510 „
Violett-Indigo . . .	4390 „	Gelb-Orange	5710 „
Indigo	4490 „	Orange	5830 „
Blau	4590 „	Orange-Rot	5960 „
Blau-Grün	4750 „	Rot	6200 „
Grün	5110 „	Äußeres Rot	6450 „

Homogenes Licht heißt deshalb auch monochromatisches Licht. Das Gemisch aller Farben (Tageslicht) erscheint weiß, Tageslicht heißt daher auch weißes Licht, seine Zusammensetzung aus den verschiedenen Lichtarten wird sein Spektrum genannt.

Bereits Seite 203 erwähnten wir, daß in ponderabelen Medien v (die Fortpflanzungsgeschwindigkeit) eine Funktion von λ ist. Der Brechungsindex als reziproker Wert der Fortpflanzungsgeschwindigkeit muß sich daher immer auf ein bestimmtes λ, eine bestimmte Wellenlänge oder Farbe beziehen. Er wird selbst eine Funktion der Farbe sein.

Für viele optische Untersuchungen ist infolgedessen die Erzeugung monochromatischen Lichtes Vorbedingung. Die hierzu notwendigen Apparate heißen Monochromatoren. Die einfachste Art der Monochromatoren beruht auf folgendem Umstand. Wenn feste Körper durch Erhitzen in Form eines leuchtenden Dampfes gebracht werden, geben sie ein diskontinuierliches Spektrum ab. So geht von glühendem Natriumdampf fast einfarbiges Licht der Wellenlängen 5896 und $5890 \cdot 10^{-8}$ cm aus. Thallium gibt ein grünes Licht von $\lambda = 5349 \cdot 10^{-8}$ cm, Lithium rotes Licht von $\lambda = 6706 \cdot 10^{-8}$ cm. Bringt man NaCl oder TlCl oder LiCl in einer starken Flamme zum Verdampfen und Glühen, so ist das ausgesandte Licht einfarbiges Licht dieser Wellenlängen. Die Konstruktion anderer Monochromatoren, denen Licht irgendwelcher Wellenlänge entnommen werden kann, beruht auf der Spektralzerlegung des weißen Lichtes beim Durchgang durch das Prisma. Sie wird uns nach Erwähnung der Brechungsgesetze ohne weiteres verständlich werden.

b) Die Bestimmung des Brechungsindex, besonders für optisch isotrope Medien. (Reflexion, Brechung, Totalreflexion)

An der Grenzschicht zweier Medien wird die in einem Medium sich fortpflanzende Lichtwelle teils reflektiert, teils dringt sie unter Änderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und damit der Richtung in das zweite Medium ein, sie wird, wie man sagt, gebrochen.

Elektrodynamisch stellt sich die Erscheinung wie folgt dar: Die Randschichten des zweiten Mediums übernehmen die Aufgabe, die nach außen reflektierte Welle hervorzubringen und als Ergebnis der Lichteinwirkung eine nach innen sich fortpflanzende Kompensationswelle zu erzeugen.

Das erste Medium sei der leere oder lufterfüllte Raum, das zweite Medium ein Kristall, die Grenzfläche eine ebene, glatte, künstliche oder natürliche Fläche dieses Kristalles. Wie wir später sehen werden, verhalten sich kubische Kristalle optisch wie isotrope Medien. Es sei im allgemeinen ein derartiger Kristall vorausgesetzt, doch werden auch anisotropische Medien berücksichtigt, lediglich ohne Erwähnung eines erst später erläuterten Umstandes (Doppelbrechung). Wir nehmen ferner an, der leuchtende Punkt im ersten Medium sei unendlich weit von der Grenzfläche entfernt. Endliche Stücke der Wellenfläche in diesem Medium erscheinen dann eben (ebene Welle).

Die sich verschiebende Wellenfront ist eine Ebene, die auffallenden Lichtstrahlen und Wellennormalen sind einander parallel. Experimentell läßt sich der Fall stets mit endlicher Lichtquelle realisieren, indem man die von einer Lichtquelle ausgehenden Strahlen mittels Linsen oder Hohlspiegeln parallel macht.

Das Lot auf die Grenzfläche des Kristalles wollen wir Einfallslot, den Winkel, den die einfallenden Wellennormalen mit diesem Lot bilden, Einfallswinkel, die Ebene der einfallenden Wellennormalen und des Einfallslotes Einfallsebene nennen. Der Winkel, den die Wellennormale der reflektierten Welle mit dem Einfallslot bildet, heißt dementsprechend Ausfallswinkel oder Reflexionswinkel.

Für eine ebene, glatte Kristallfläche gelten dann einem isotropen Medium gegenüber folgende Gesetze:

Die Wellennormalen des einfallenden und zurückgeworfenen Strahles liegen in einer Ebene, der Einfallsebene, Einfalls- und Ausfallswinkel sind gleich groß. Da im äußeren isotropen Medium die Richtung der Wellennormalen mit der Strahlenrichtung übereinstimmt (s. Seite 204), gilt der Satz auch für die Strahlenrichtungen. Gebrauch davon ist bereits bei Betrachtung des Reflexionsgoniometers gemacht worden. Bei näherer Untersuchung erweist sich die reflektierte Welle als teilweise polarisiert, bevorzugte Schwingungsrichtung ist die Senkrechte zur Einfallsebene. Die Stärke der Polari-

sation wechselt mit dem Einfallswinkel und ist bei durchsichtigen Mineralien bedeutend größer als bei opaken.

Betrachten wir nun die im Innern des Kristalles sich fortpflanzende Lichtwelle.

Die Fig. 358 stellt die Einfallsebene dar. Ein paralleles, homogenes Wellennormalenbündel (Strahlenbündel, da Medium I isotrop ist) falle auf die Grenzfläche. a und b seien die beiden äußersten Wellennormalenrichtungen. Die Wellenfront im Medium I ist eine senkrechte Fläche zu den Wellennormalen a … b. Die Wellenfront I gilt beispielsweise für den Moment des Auftreffens der Welle a auf die Grenzfläche. In einem späteren Zeitmoment, in dem die Welle b die Grenzfläche

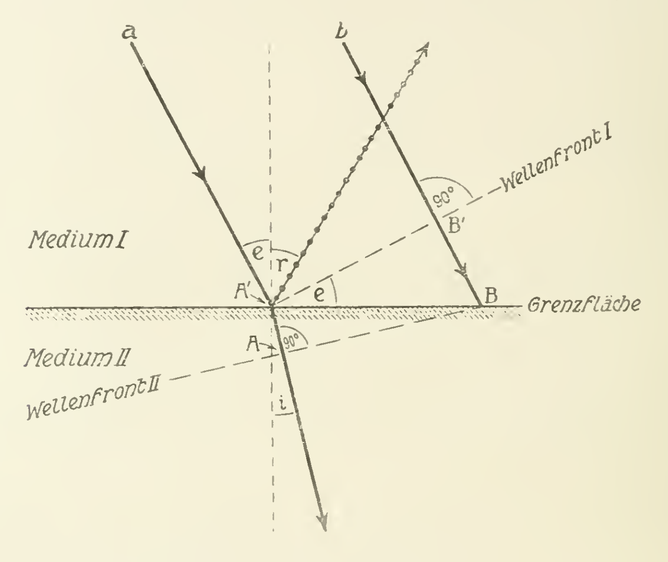


Fig. 358. Reflexion und Brechung.

erreicht hat, sind alle dazwischen liegenden Wellen bereits ins Innere von II eingedrungen. Hierbei haben sie eine Geschwindigkeitsänderung erfahren, die in dem gezeichneten Beispiel eine Verzögerung ist. Diese Verzögerung ist im absoluten Sinne proportional der Länge des in II zurückgelegten Weges. Die Wellenfront in diesem Zeitmoment ist somit nicht mehr parallel zu der Wellenfront I, sondern weicht gegen a hin zurück (Wellenfront II). Die Wellennormale der zu a gehörigen Welle schließt einen Winkel i mit dem Einfallslot ein (Brechungswinkel), der kleiner ist als Winkel e (Einfallswinkel).

Nun treten die Winkel e und i noch beidseitig der Strecke A'B auf (s. Fig. 358), woraus hervorgeht, daß

$$\frac{\sin e}{\sin i} = \frac{BB'}{AA'} = \frac{v_1}{v_2}$$

(da BB′ und AA′ Fortpflanzungswege der Wellennormalen im gleichen Zeitintervall sind).

Das ist das Brechungsgesetz. Es gilt für die Wellennormalen, ganz gleichgültig, ob das zweite Medium isotrop oder anisotrop ist, wenn es nur Homogenität besitzt.

Formuliert lautet es folgendermaßen:

Die Wellennormale des gebrochenen Strahles liegt in der Einfallsebene. Das Verhältnis des Sinus des Einfallswinkels zum Sinus des Brechungswinkels der Wellennormalen ist dem Verhältnis der Wellennormalengeschwindigkeiten gleich.

Nun haben wir den Brechungsindex als den reziproken Wert der Normalengeschwindigkeit definiert. Ist das Medium I leerer Raum, so ist somit der Brechungsindex n_2 des zweiten Mediums für die betreffende Welle gegeben durch $\frac{\sin e}{\sin i} = n_2$.

Angenähert gilt dies auch, wenn I Luft ist; deren Brechungsindex ist $= 1{,}000294$, so daß dann $\frac{\sin e}{\sin i} = \frac{n_2}{1{,}000294}$ wird.

Der Brechungsindex (bezw. die Geschwindigkeit) einer bestimmten Welle läßt sich somit aus Einfalls- und Brechungswinkel der Wellennormalen berechnen. Auch das gebrochene Licht ist in sich isotrop verhaltenden Medien teilweise polarisiert. Die bevorzugte Schwingungsrichtung liegt aber in der Einfallsebene.

Ist das zweite Medium optisch isotrop, so fallen auch in ihm Wellennormale und Strahlenrichtung zusammen. Ist es optisch anisotrop, so gilt dies offenbar nur, wenn die Tangentialfläche an der Wellenfläche in der betreffenden Richtung senkrecht auf dem Radius vom Mittelpunkte der Wellenfläche steht. Was wir nun direkt bei der Brechung beobachten können, ist der Verlauf der Strahlenrichtung. In den beiden genannten Fällen gilt für die Strahlenrichtung das Brechungsgesetz, der Brechungsindex läßt sich berechnen. Für ein optisch isotropes Medium wird er dabei immer gleich gefunden werden müssen, ob auch die Richtung des einfallenden (und damit auch des gebrochenen) Strahles wechselt. In allen anderen Fällen wird die Strahlenrichtung der gebrochenen Welle einen Winkel mit der Wellennormalen bilden, sie wird im allgemeinen nicht einmal mehr in der Einfallsebene liegen. Aus der Strahlenrichtung läßt sich ohne Kenntnis der Wellenflächenform nicht auf die Richtung der Wellennormalen, d. h. nach dem Brechungsgesetz auf deren Geschwindigkeit, schließen. Die Geschwindigkeit selbst wird dann im allgemeinen eine Funktion der Wellennormalenrichtung sein.

Wir wollen nun ein Medium mit kleinerer Normalengeschwindigkeit optisch dichter nennen als ein Medium mit größerer Normalengeschwindigkeit. Jedes Medium, das optisch dichter als Luft ist, muß Brechungsindizes besitzen, die größer als 1,000294 sind. Das ist für alle flüssigen und festen Körper, also auch alle Mineralien der Fall. Die Brechungsindizes für Mineralien liegen etwa zwischen 1,3 und 3,5.

Aus dem Brechungsgesetz folgt ohne weiteres der Satz:

Beim Übergang von einem optisch dünneren in ein optisch dichteres Medium wird die Wellennormale dem Einfallslot zugebrochen. Ferner: Bei senkrechtem Einfall (senkrechter Inzidenz) ändert die Wellennormale ihre Richtung nicht.

Das Brechungsgesetz gilt natürlich auch für den Übergang aus einem optisch dichteren in ein dünneres Medium. Wir brauchen nur in der Fig. 358 das zweite Medium ebenfalls als isotrop anzunehmen und den Strahlengang umzukehren. Es ergibt sich dann: Beim Übergang von einem optisch dünneren Medium wird die Wellennormale vom Einfallslot weggebrochen. Der Satz für die senkrechte Inzidenz bleibt selbstverständlich bestehen.

Darauf beruht nun die besondere Erscheinung der Totalreflexion. Wir denken uns den Kristall von einer Flüssigkeit mit höherem Brechungsindex N umgeben (Fig. 359). Lichtstrahlen oder Wellennormalen verschiedener Neigungen treffen auf die Kristallplatte auf und werden beim Durchgang vom Einfallslot weggebrochen. Gehört die Kristallplatte einem kubischen (optisch isotropen) Mineral an, so sind auch im Kristall Wellennormale und Strahlenrichtung ident. Das wollen wir zunächst voraussetzen. Es gibt dann im Medium mit dem Brechungsindex N einen Lichtstrahl (2) mit einem Einfallswinkel, der kleiner als 90^0 ist, zu dem nach dem Brechungsgesetz

$$\frac{\sin e}{\sin i} = \frac{n}{N} = < 1$$

ein Brechungswinkel von 90^0 gehört. (Streifende Brechung) ($\sin 90^0 = 1$). Alle Strahlen, deren Einfallswinkel größer als der Einfallswinkel von 2 sind, werden überhaupt nicht mehr in den Kristall hineingebrochen. Sie müßten ja größere Brechungswinkel als 90^0 besitzen, beziehungsweise der sin i müßte größer als 1 sein, was unmöglich ist. Strahlen mit einem größeren Einfallswinkel werden daher in ihrer ganzen Intensität, das heißt total reflektiert, während die anderen Strahlen nur zum Teil reflektiert, zum Teil in das zweite Medium hineingebrochen werden. Man nennt den Einfallswinkel t, den der Grenzstrahl 2 bildet, den Grenzwinkel der Totalreflexion. Das Brechungsgesetz liefert die Beziehung

$$\frac{\sin t}{\sin 90^0} = \frac{n}{N}; \quad \sin t = \frac{n}{N}; \quad n = N \sin t.$$

Ist daher N bekannt, so läßt sich aus dem Grenzwinkel der totalen Reflexion n optisch isotroper Mineralien bestimmen.

Ist die Platte optisch anisotrop, so gilt die Figur genau gleich für die Wellennormalen. Der Grenzwinkel bezieht sich aber praktisch auf die Lichtstrahlfortpflanzung. Es wird daher im allgemeinen der eigentliche Grenzwinkel nicht mit dem Grenzwinkel der Wellennormalen

zusammenfallen. Die einfache Bestimmung ist nur in den Sonderfällen, wo dies eintritt, zulässig.

Die speziellen Methoden zur Brechungsindexbestimmung, die sich auf die soeben erläuterten Beziehungen stützen, sollen nun kurz besprochen werden. Wir setzen voraus, das Mineral verhalte sich optisch isotrop. Wir wissen, daß in besonderen Fällen ähnliche Verfahren bei optisch anisotropen Substanzen möglich sind, darauf aber wird im Zusammenhang später zurückzukommen sein.

α. Methode der Minimalablenkung an Prismen. Aus dem Kristall wird ein Prisma geschliffen. Der Winkel zweier Prismenflächen (die an der sogenannten brechenden Kante zusammenstoßen) wird auf dem Goniometer gemessen. Zu dem Zweck muß die brechende Kante

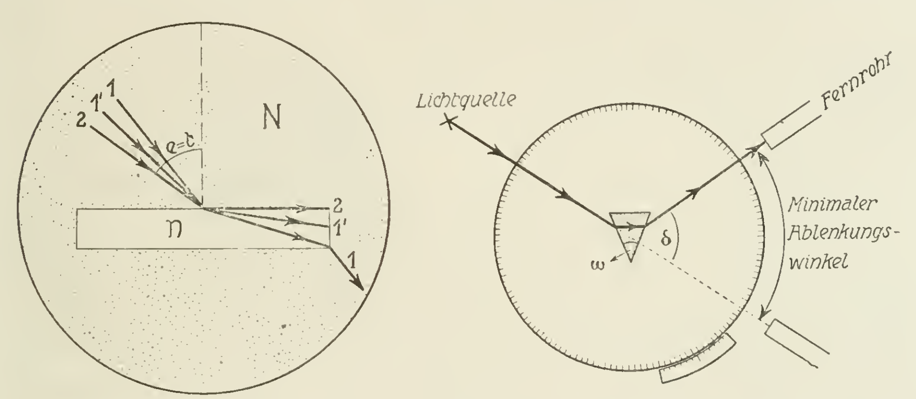


Fig. 359. Grenzwinkel t der Totalreflexion.

Fig. 360. Bestimmung des Brechungsindexes mittels des Winkels minimaler Ablenkung durch Prismen.

senkrecht gestellt werden. Dann läßt man einen Lichtreflex von homogenem Licht auf eine der Flächen, deren Winkel gemessen wird, fallen. Das Licht dringt in den Kristall ein und wird beim Austritt auf der anderen Fläche wieder gebrochen. Es erfährt also gegenüber der ursprünglichen Richtung (in der Fig. 360 gestrichelt verlängert) eine Ablenkung, deren Winkel auf dem Teilkreis des Goniometers gemessen werden kann. (Man sucht mit einem Fernrohr die Richtung des abgelenkten Strahles auf und mißt den Winkel, den dann das Fernrohr mit der ursprünglichen Strahlenrichtung bildet.)

Dieser Ablenkungswinkel ist je nach der Stellung des Prismas zum einfallenden Strahl verschieden groß. Es läßt sich konstruktiv zeigen, daß die Ablenkung ein Minimum ist, wenn der gebrochene Strahl im Innern senkrecht auf der Winkelhalbierenden des brechenden Winkels steht. Dann ist der Strahlenverlauf bei Ein- und Austritt aus dem Prisma symmetrisch, und dies ergibt wiederum rein geometrisch die Beziehung

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (\delta + \omega)}{\sin \frac{1}{2} \omega}$$

wo ω der Prismenwinkel, δ der zu dieser Stellung gehörige Ablenkungswinkel ist. Durch Drehen des Prismas und Verfolgen des abgelenkten Strahles mit dem Fernrohr sucht man die Minimumablenkungsstelle auf und mißt das zugehörige δ. (Fig. 360.)

Nun haben wir bereits Seite 203 erwähnt, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, also auch der Brechungsindex, im ponderabeln Medium von λ abhängig ist. Lassen wir daher weißes Licht (Mischlicht) auf ein Prisma auffallen, so werden die δ-Winkel für verschiedene Farben verschieden groß werden müssen. Das Licht wird spektral in seine Einzelteile zerlegt. Darauf beruht die Konstruktion der Seite 208 erwähnten Monochromatoren. Man blendet dann einen schmalen Streifen des Spaltraumes aus und untersucht in diesem Licht.

β. Methoden der Totalreflexion (Totalreflektometer). Man bringt eine planparallele Platte in ein Gefäß, das mit einer hoch lichtbrechenden Flüssigkeit gefüllt ist, deren Brechungsindex man kennt[1]) (analog Fig. 359), und bestimmt den Grenzwinkel der Totalreflexion (*Kohlrausch*, *Bauer*, *Liebisch*).

Dem Prinzip nach näher erläutert soll hier das von *Abbe* und *Pulfrich* konstruierte Totalreflektometer werden, das in verschiedenen Modellen heute fast einzig im Gebrauch ist. Die auf der einen Seite plan geschliffene Platte des Untersuchungsminerals wird auf die plane Fläche einer Glashalbkugel von größerem und bekannten Brechungsindex gebracht. Zwischen Platte und Halbkugel darf nicht ein niedriger brechendes Medium als das Mineral (etwa Luft) vorhanden sein, man verwendet daher als Bindemittel einen Tropfen Flüssigkeit von höherem Brechungsindex. (Er spielt weiterhin keine Rolle.) Dann läßt man mittels Spiegeln streifendes homogenes Licht auf die vertikalen Mineralplattenränder (am besten Ränder einer Kreisscheibe) fallen, so daß auch Strahlen vorhanden sind, die parallel zur Grenzebene einfallen. (Streifende Inzidenz.) Diese Strahlen werden in die höher brechende Glashalbkugel hineingebrochen, und der letzte parallel zur Grenzebene verlaufende Strahl bildet mit dem Einfallslot zwischen Platte und Halbkugel den Grenzwinkel der Totalreflexion t. Alle steiler auf die Kristallplatte fallenden Strahlen werden dem Einfallslot näher liegen, keiner kann außerhalb des Grenzwinkels fallen. Es ist das lediglich die Umkehr des Strahlenganges von Fig. 359.

Es pflanzt sich daher nach unten ein dem doppelten Grenzwinkel der Totalreflexion entsprechender Lichtkegel fort. Dieser wird beim Austritt aus der Kugel nicht gebrochen, da jeder Strahl als Radius auf dem Begrenzungselement senkrecht steht. Mit einem drehbaren Fernrohr sucht man die Ränder des Lichtkegels auf. Bei richtiger Lage ist dann die eine Hälfte des Gesichtsfeldes hell, die andere dunkel. Auf einem Teilkreis kann der Winkel zwischen den beiden Lichtkegelrändern (2 t) oder der Winkel des einen Randes gegenüber dem Einfallslot (t) gemessen werden. Da ferner N der Glashalbkugel bekannt ist, läßt sich n des Minerals nach der Formel auf Seite 212 berechnen (Fig. 361).

Man kann auch Licht von unten durch die Glaskugel einfallen lassen. Dann wird der innerhalb des Grenzwinkels liegende Teil des Strahlenkegels nur teilweise, der

[1]) Der Brechungsindex von Flüssigkeiten kann nach der Minimalablenkung bestimmt werden, indem die Flüssigkeit in ein hohles Glasprisma mit planparallelen Wänden gegossen wird, dann verfährt man wie oben. Die Brechung von Glas spielt keine Rolle, da sowohl beim Ein- und Austritt zwei plane parallele Wände vorhanden sind.

außerhalb gelegene Teil total reflektiert, so daß auf der andern Seite des Einfallslotes im Winkelabstande t die Helligkeit plötzlich zunimmt. Auch auf diese Helligkeitsgrenze kann mit dem Fernrohr eingestellt und so der Winkel bestimmt werden.

γ. Immersionsmethode von *Schröder van der Kolk* und *Becke*. Wenn wir die Umrisse eines farblosen, in eine Flüssigkeit getauchten Körpers wahrnehmen können, beruht dies nur auf der Geschwindigkeitsänderung, die das Licht beim Übertritt von einem ins andere Medium erleidet.

Sind die Brechungsindizes der beiden Medien gleich groß, so verschwindet der Umriß, das Mineral ist in der Flüssigkeit unsichtbar geworden. Je größer die Unterschiede der Brechungsindizes sind, um so

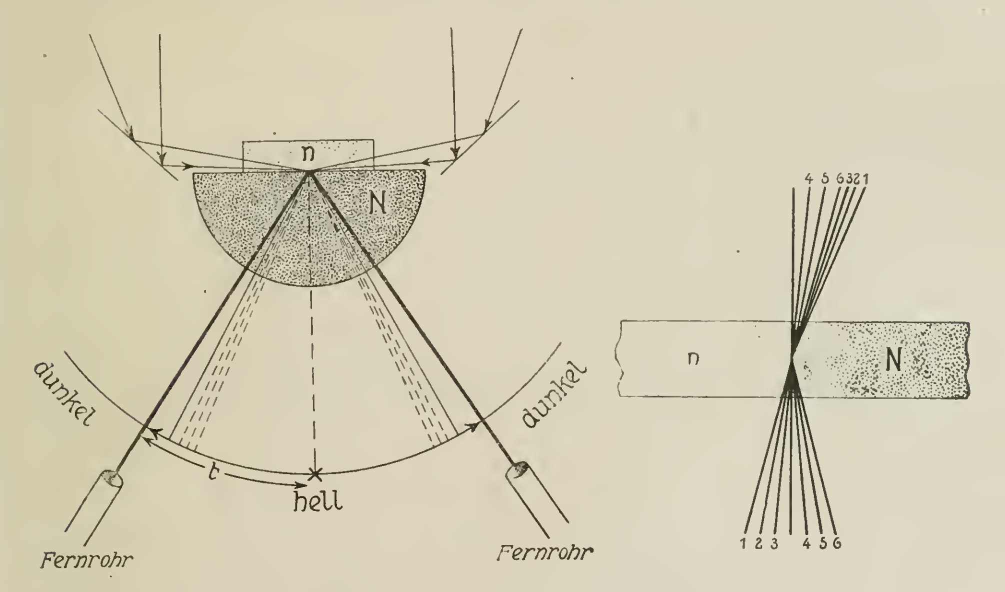


Fig. 361. Prinzip der Benutzung des Totalreflektometers zur Bestimmung der Lichtbrechung.

Fig. 362. Prinzip der *Becke*schen Linie.

ausgeprägter, um so stärker ist das Relief sowie das Hervortreten der Randlinie des eingetauchten Körpers. Das gilt sowohl für höheren Brechungsindex (positives Relief), als auch für niederen Brechungsindex (negatives Relief) des Körpers in bezug auf die Flüssigkeit. Diesen Umstand benutzt die Immersionsmethode, die in Verbindung mit dem Mikroskop an relativ feinem Mineralpulver ausführbar ist.

Man stellt eine ganze Serie von Flüssigkeiten her, deren verschiedene Brechungsindizes ein für allemal bestimmt werden. Die Differenzen der verschiedenen Brechungsindizes richten sich nach dem Grad der gewünschten Genauigkeit, mit der man einen unbekannten Brechungsindex bestimmen will. Es ist dann zu untersuchen, in welcher Immersions-(Eintauch-)flüssigkeit die Umrisse des Minerals nahezu oder

ganz verschwinden. Deren Brechungsindex kommt dem gesuchten am nächsten.

Nun wäre es bei einem ganz unbekannten Körper zeitraubend, alle Flüssigkeiten durchzuprobieren, wenn man bei vorhandenem Relief nicht sagen könnte, ob dieses positiv oder negativ ist. Ist die letztere Aussage möglich, so läßt sich nach dem Eingabelungsverfahren bald die gewünschte Flüssigkeit finden.

Diese Aussage ist nun möglich, wenn man eine von *Becke* gefundene Methode anwendet. Wir betrachten eine mehr oder weniger vertikal verlaufende Grenzzone zweier Medien mit verschiedenen Brechungsindizes unter dem Mikroskop. Das Medium mit N besitze höheren, das mit n niederen Brechungsindex.

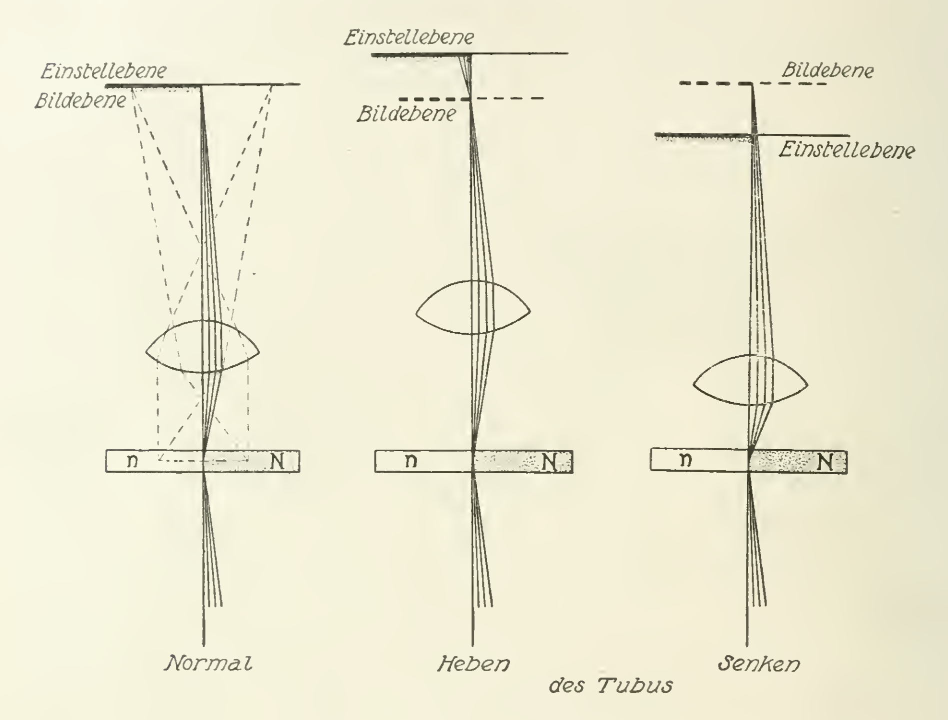


Fig. 363. Wandern der *Becke*schen Linie.

Ein schmales Lichtbündel (konvergentes Licht) falle auf die Grenzzone. Der Einfallswinkel dem Einfallslot n/N gegenüber ist groß. Während die zuerst durch n gehenden Strahlen in das Medium N gebrochen werden, tritt für die in der Fig. 362 von rechts her auffallenden Strahlen Totalreflexion an der Grenze n/N ein. Dadurch wird die Lichtverteilung asymmetrisch. Auf der Grenze des Mediums mit dem höheren Brechungsindex summieren sich die Strahlen, so daß dort ein Streifen größerer Helligkeit entsteht (Fig. 362).

Durch die im Mikroskop-Tubus vorhandenen Linsen wird das Bild umgekehrt. Bei scharfem Einstellen des Bildes auf die Brennebene fällt der helle Lichtschein der total reflektierenden Strahlen direkt auf die Randzone. Jetzt heben wir den Tubus ein wenig, so daß die Brennebene tiefer, die Einstellebene höher zu liegen kommt. Wie die Fig. 363 zeigt, verschiebt sich dann die helle, von der Totalreflexion herrührende Linie (*Becke*sche Linie) gegen das Innere des stärker brechenden Mediums. Beim

Senken des Tubus tritt das Umgekehrte ein, die Linie wandert in das schwächer brechende Medium.

Indem man das Wandern dieser hellen Linien verfolgt, läßt sich bestimmen, welches von zwei angrenzenden Medien höhere, welches niedrigere Lichtbrechung besitzt. Dabei können beide Medien Kristalle, oder das eine Medium ein Kristall, das andere eine Einbettungsflüssigkeit sein. Für die Untersuchung der Lichtbrechungsverhältnisse der Einzelindividuen in Kristallaggregaten (Gesteinen) ist daher die Methode ebenfalls von unschätzbarem Wert.

Man kann auch ein zu untersuchendes Mineralsplitterchen in eine sicher höher lichtbrechende Flüssigkeit bringen, deren Brechungsindex durch Verdünnen mit irgend einer zweiten Flüssigkeit verringert wird. Man verdünnt so lange, bis die Umrisse des Minerals verschwinden, eine *Becke*sche Linie nicht mehr wahrzunehmen ist. Dann bestimmt man nach der Prismenmethode oder mittels Totalreflektometers den Brechungsindex der Flüssigkeit, der nun demjenigen des Minerals gleich ist.

c) Theoretische Kristalloptik. Die Indikatrix

Nach diesen Vorbereitungen können wir an die allgemeine Darlegung des optischen Verhaltens homogener anisotroper Körper gehen.

Die Brechungsindizes als reziproke Werte der zugehörigen Wellennormalengeschwindigkeiten sind die fundamentalen Größen, die uns gestatten, alle Erscheinungen abzuleiten. Der unmittelbar vorangehende Abschnitt hatte den Zweck, uns mit diesen Begriffen vertraut zu machen; zu zeigen, wie man wenigstens in den Fällen, wo Wellennormalen- und Strahlenrichtung zusammenfallen, aus dem Strahlengang bei der Brechung diese Werte bestimmen kann. Die Gesetze wurden in der Form mitgeteilt, in der sie auch gültig sind, wenn im Medium II die Wellennormalengeschwindigkeit von der Richtung abhängig ist. Auf zwei wesentliche Erscheinungen, die dann auftreten, ist aber noch keine besondere Rücksicht genommen worden, es sind das Doppelbrechung und Polarisation. Bevor wir an die allgemeine Darlegung gehen, sollen beide Erscheinungen an einem Beispiel demonstriert werden. Wir wählen dazu Kalkspat ($CaCO_3$), das rhomboedrisch-holoedrische Mineral, an dem von *Bartholinus* und *Huyghens* die Phänomene entdeckt und zum erstenmal untersucht wurden.

Betrachten wir irgend einen Gegenstand, beispielsweise Schrift, durch ein Kalkspatspaltungsrhomboeder, dessen eine Spaltfläche wir auf den Gegenstand legen, so erscheint dieser verdoppelt (deshalb der Name Doppelspat für Kalkspat).

Wir blenden (Fig. 364 a) durch zwei Blenden B_1B_1 und B_2B_2 ein schmales paralleles Strahlenbündel von Licht heraus und lassen dieses in beliebiger Richtung auf eine Spaltfläche auffallen (G_1G_1). Dann sehen wir, daß aus der gegenüberliegenden Parallelfläche zwei parallele Lichtbündel austreten, die einen gewissen Abstand voneinander besitzen. Wir können uns das nur so erklären, daß im Kalkspat aus dem einen Strahlenbündel bei der Brechung zwei geworden sind, die sich in verschiedener Richtung fortpflanzen. Jedem Strahlenbündel entspricht eine Lichtwelle und eine Wellennormale. Wir werden vermuten, daß, wenn die Lichtstrahlen verschiedene Brechung aufweisen, die Wellennormalen verschiedene Geschwindigkeit besitzen. Es wären dann aus einer Lichtwelle zwei mit verschiedener Geschwindigkeit entstanden.

Jetzt lassen wir das Licht senkrecht auf die eine Spaltfläche auffallen (Fig. 364 b). Wir wissen dann, daß nach dem Brechungsgesetz die Wellennormalen ihre Richtung nicht verändern. Dennoch sehen wir zwei Strahlen austreten. Es müssen sich also in ein und derselben Richtung (Richtung des Einfallslotes) zwei Wellennormalen fortbewegen, und die Wellenflächen müssen verschiedene Form haben, da die Strahlen nicht aufeinanderfallen. Zu verschiedener Form der Wellenfläche muß aber im allgemeinen auch eine verschiedene Geschwindigkeit gehören, so daß wir sagen können: in ein und derselben Normalenrichtung pflanzen sich zwei Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit fort. Dieses Phänomen, das wir (oft allerdings nicht so leicht) bei allen nichtkubischen Kristallen wahrnehmen können, heißt Doppelbrechung. Untersuchen wir im letzten Beispiel die austretenden zwei Strahlenbündel, beziehungsweise die beiden austretenden Lichtwellen, so finden wir, daß sie polarisiert sind, und zwar so, daß die Schwingungsrichtungen senkrecht aufeinander stehen. Wir können das folgendermaßen demonstrieren: Bereits ist erwähnt worden, daß das an ebenen Platten reflektierte Licht teilweise polarisiert ist. Fällt es in einem Winkel auf die Platte, dessen Tangente dem Brechungsindex der Platte gleich ist *(Brewster)*, so ist es größtenteils, das heißt fast ganz, polarisiert.

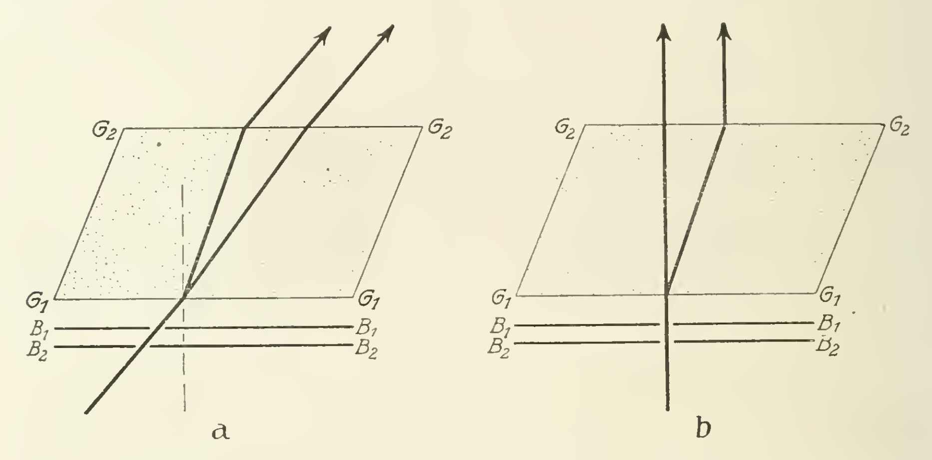


Fig. 364. Doppelbrechung (Kalkspatrhomboeder). Strahlengang.

Derartiges Licht lassen wir nun senkrecht auf die Kalkspatspaltplatte fallen. Drehen wir die Kalkspatplatte um die Richtung des reflektierten Strahlenbündels, so nehmen wir folgendes wahr: In einer gewissen Stellung verschwindet (wenigstens nahezu) das eine Strahlenbündel; gleichzeitig kommt dem andern die größte Helligkeit zu.

Drehen wir, von dieser Stellung ausgehend, weiter, so ändern sich die Intensitäten. Das verschwundene Strahlenbündel erscheint wieder, seine Lichtintensität nimmt zu, während die des andern abnimmt. Dabei bewegt sich das eine Strahlenbündel ständig. Nach 90° Drehung besitzt das Strahlenbündel, das in der Ausgangsstellung verschwunden war, maximale Helligkeit, während das dort helle verschwunden ist.

Verwenden wir statt der Mineralplatte irgend einen durchsichtigen isotropen Körper, so sehen wir nur ein Strahlenbündel, und dieses bleibt gleich hell, wie wir auch den Körper drehen. Es handelt sich daher tatsächlich um eine Eigenschaft, die den in der Kalkspatplatte erzeugten Lichtstrahlen zukommt.

Wir schauten auf die Gegenfläche in Richtung der beiden Wellennormalen und nahmen wahr, daß für jeden Strahl eine der durch die Wellennormalen gehenden Ebenen sich grundsätzlich verschieden verhält zu der senkrecht dazu stehenden. Das ist aber

nach Seite 205 das Kennzeichen der Polarisation. Die eine von diesen Ebenen würden wir Polarisationsebene, die senkrecht dazu stehende Ebene der Schwingungsrichtung nennen. Nach Seite 209 wurde angenommen, die bevorzugte Schwingungsrichtung der vom Spiegel reflektierten Wellen stehe senkrecht auf der Einfallsebene. Hat das Strahlenbündel der einen im Kalkspat erzeugten Welle maximale Helligkeit, so wird ihre Schwingungsrichtung der Schwingungsrichtung der einfallenden Welle parallel gesetzt.

Die Schwingungsrichtungen der beiden durch Doppelbrechung entstandenen Strahlen stehen somit senkrecht aufeinander.

Kalkspat ist nur ein zu makroskopischen Untersuchungszwecken besonders geeignetes Beispiel. Die Erfahrung lehrt, daß folgende Verallgemeinerung der gefundenen Ergebnisse zulässig ist.

In einem optisch anisotropen Medium pflanzen sich im allgemeinen in ein und derselben Richtung als Wellennormalenrichtung zwei Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit fort. Sie sind senkrecht zueinander polarisiert, das heißt die Schwingungsrichtungen bilden miteinander einen rechten Winkel.

Wir haben keinen Grund anzunehmen, daß nicht jede Richtung in einem Kristall Schwingungsrichtung einer senkrecht zu ihr sich fortpflanzenden Welle sein kann. Eine in einer bestimmten Richtung schwingende Welle wird sich mit einer bestimmten Normalengeschwindigkeit fortpflanzen, es kommt ihr ein bestimmter Brechungsindex als reziproker Wert dieser Normalengeschwindigkeit (gemessen an der Geschwindigkeit im leeren Raum) zu. Wir denken uns nun von irgend einem Punkt im Innern eines asymmetrischen Kristalles alle möglichen Richtungen ausstrahlen. Vom Zentralpunkt tragen wir in jeder Richtung in einem bestimmten Maßstabe eine Strecke ab, die der Größe des Brechungsindexes derjenigen Welle einer homogenen Lichtart entspricht, die in dieser Richtung schwingt. Durch die Endpunkte wird eine räumliche Figur bestimmt, wir nennen sie nach *Fletcher* die Indikatrix.

Von welcher Lichttheorie wir auch ausgehen, immer führt die Untersuchung zu einer Beziehung, die sich in die Form kleiden läßt

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\cos^2 \varphi_1}{n_\alpha^2} + \frac{\cos^2 \varphi_2}{n_\beta^2} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{n_\gamma^2}.$$

In der Formel sind n_α, n_β, n_γ die Brechungsindizes dreier besonderer, senkrecht aufeinander stehender Schwingungsrichtungen, die zu Koordinatenachsen gewählt werden. Die Winkel φ_1, φ_2, φ_3 sind die Neigungswinkel einer beliebigen Richtung in bezug auf diese Koordinatenachsen, n ist dann der Brechungsindex derjenigen Welle, die in dieser Richtung schwingt. Die Gleichung ist aber nichts anderes als die Gleichung eines dreiachsigen Ellipsoides in Polarkoordinaten, mit n_α, n_β, n_γ als den drei

Halb-Hauptachsen. Die Indikatrix ist somit im allgemeinen in Kristallen ein dreiachsiges Ellipsoid.

Fresnel war der erste, der versucht hat, durch einen derartigen Ansatz das optische Verhalten der Kristalle verständlich zu machen. Sind die drei Hauptachsen in Richtung und Länge (also Lage und Werte von n_α, n_β, n_γ als Halbachsen) bekannt, so ist das ganze Ellipsoid bestimmt. Es läßt sich dann nach der obigen Formel die Fortpflanzungsgeschwindigkeit irgend einer Welle von gegebener Schwingungsrichtung berechnen. Von der zu einer Schwingungsrichtung gehörigen Wellennormalen wissen wir eines sicher: sie steht auf der Schwingungsrichtung senkrecht. Der Versuch mit Kalkspat hat ferner gezeigt, daß zu jeder Wellennormalen noch eine zweite Schwingungsrichtung (einer in gleicher Richtung mit anderer Geschwindigkeit sich fortpflanzenden Welle) gehört, die ihrerseits auf der ersten Schwingungsrichtung und natürlich auch auf der Wellennormalen senkrecht steht. Die drei zusammengehörigen Richtungen stehen also wechselweise aufeinander senkrecht. Zur genauen Bestimmung der Lage zweier von ihnen aus der Lage der dritten ist die Kenntnis noch eines Satzes notwendig.

Wir denken uns eine Wellennormale in ihrer Richtung gegeben, beispielsweise durch die Winkel ψ_1, ψ_2, ψ_3, die sie mit den Hauptachsen der Indikatrix bildet. Schwingungsrichtungen, die sie benutzen kann, müssen in einer auf ihr senkrecht stehenden Ebene liegen, die wir durch den Mittelpunkt der Indikatrix konstruieren. Die Diametralebenen durch ein dreiachsiges Ellipsoid schneiden (mit zwei Ausnahmen, die wir sofort kennen lernen werden) die Oberfläche der Indikatrix in Ellipsen. Die Radien vom Mittelpunkte dieser Schnittellipse geben die reziproken Werte der Geschwindigkeiten an, mit der sich eine Welle fortpflanzen könnte, die in der betreffenden Richtung schwingt. Eine nicht polarisierte Lichtwelle mit einer Normalenrichtung senkrecht zur Schnittellipse müßte somit jeden Moment ihre Fortpflanzungsgeschwindigkeit ändern (nämlich in dem Maße, wie sie die Schwingungsrichtung ändert).

Welches nun auch der tatsächliche Vorgang ist, es erscheint uns verständlich, daß wir ihn als bestehend aus zwei senkrecht zueinander polarisierten Wellen verschiedener Geschwindigkeit beurteilen können. Es erscheint weiter verständlich (das aber ist der Ergänzungssatz), daß die Schwingungsrichtungen dem größten und kleinsten Durchmesser der Schnittellipse entsprechen (Fig. 365). Da die reziproken Werte dieser Halbdurchmesser (die als Hauptachsen einer Ellipse immer senkrecht aufeinander stehen) die Geschwindigkeiten angeben, pflanzt sich somit die eine Welle mit der größtmöglichen, die andere mit der kleinstmöglichen Geschwindigkeit fort, die zur betreffenden Wellennormalen gehören können.

Mathematisch ergeben sich die Brechungsindizes q_α, q_γ aus den Winkeln ψ_1, ψ_2, ψ_3 der Wellennormalen gemäß den beiden Lösungen der Gleichung:

$$\frac{\cos^2 \psi_1}{\frac{1}{q^2} - \frac{1}{n_\alpha^2}} + \frac{\cos^2 \psi_2}{\frac{1}{q^2} - \frac{1}{n_\beta^2}} + \frac{\cos^2 \psi_3}{\frac{1}{q^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}} = 0.$$

Die Richtungen lassen sich ebenfalls aus ψ_1, ψ_2, ψ_3 bestimmen.

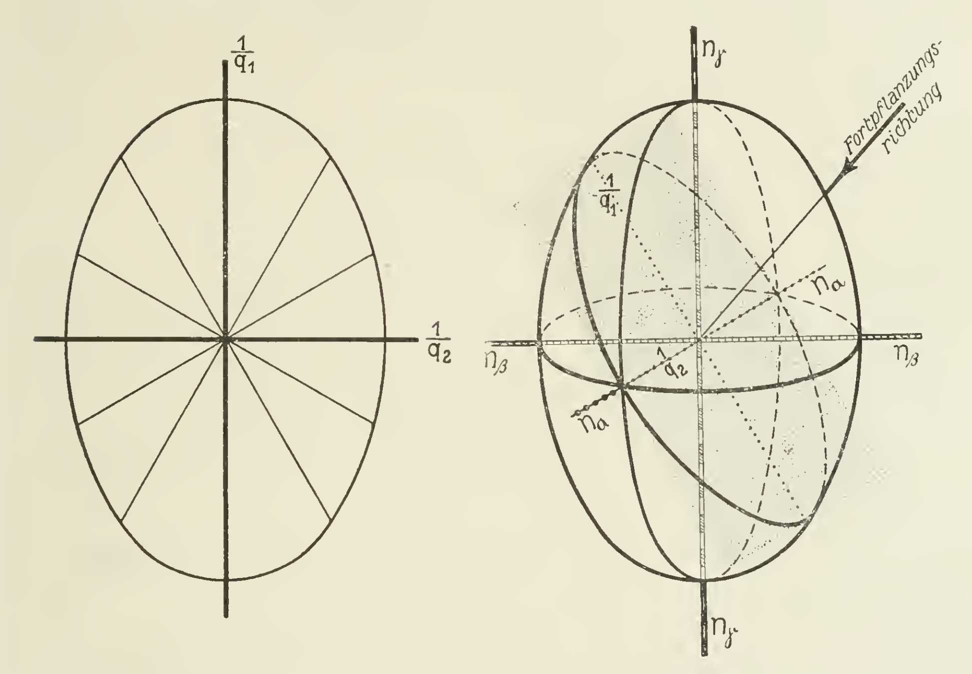


Fig. 365. Schnittellipse durch die Indikatrix.

Fig. 366. Diametralschnitt mit Schnittellipse durch die Indikatrix zur Bestimmung der Schwingungsrichtungen für eine bestimmte Fortpflanzungsrichtung.

Die konstruktive Lösung ist im folgenden Satz enthalten, der direkt aus den obigen Darlegungen folgt:

Die Wellennormalengeschwindigkeiten für eine bestimmte Fortpflanzungsrichtung sind gegeben durch die reziproken Halbachsen der Ellipse, in welcher die Indikatrix von der zu jener Richtung senkrechten Diametralebene geschnitten wird. Die Richtungen dieser Halbachsen geben zugleich die Schwingungsrichtungen an (Fig. 366).

Das ist der fundamentale Satz der gesamten Kristalloptik.

Er zeigt uns, daß, sobald die Lage der Indikatrix und ihre Größe bekannt ist, alle optischen Verhältnisse klargelegt sind. Wir können ja, da wir für jede Richtung die Normalengeschwindigkeiten kennen, die Wellenflächen bestimmen und aus den Wellen-

flächen, sofern es uns interessiert, die zu einer Wellennormalen gehörigen Strahlenrichtungen. Damit lassen sich aber die optischen Vorgänge auf ein Ellipsoid zurückführen, und wie dieses Ellipsoid sich für die einzelnen Kristallsysteme spezialisiert, haben wir bereits Seite 158 gesehen.

Bevor wir die Folgerungen kurz besprechen, müssen wir die Eigenschaften eines dreiachsigen Ellipsoides etwas näher betrachten.

Von den drei Hauptachsen der Indikatrix gibt die eine (als Hauptachse) die Schwingungsrichtung der Welle mit größtem Brechungsindex (kleinster Geschwindigkeit), die andere die der Welle mit kleinstem Brechungsindex (größter Geschwindigkeit) an, während der dritten ein mittlerer Brechungsindex zukommt.

Den kleinsten Brechungindex bezeichnen wir mit n_α, den größten mit n_γ, den der dritten Ellipsoidachse mit n_β.

$$n_\alpha < n_\beta < n_\gamma;\ \text{Geschwindigkeiten}: \frac{1}{n_\alpha} > \frac{1}{n_\beta} > \frac{1}{n_\gamma}.$$

Alle drei Brechungsindizes zusammen werden als Hauptbrechungsindizes bezeichnet. Die Ebene je zweier ist eine Hauptschnittebene.

In Richtung von n_α als Wellennormale pflanzen sich, wie aus dem Fundamentalsatz hervorgeht, zwei Wellen fort mit den Geschwindigkeiten $\frac{1}{n_\gamma}$ und $\frac{1}{n_\beta}$ und den n_γ und n_β parallelen Schwingungsrichtungen.

Zur Richtung von n_γ als Wellennormalen gehören die Geschwindigkeiten $\frac{1}{n_\alpha}$ und $\frac{1}{n_\beta}$ usw. (Fig. 367).

Die Konstruktion der Wellenflächen (oder wie sie auch genannt werden Strahlenflächen) würde uns ferner zeigen, daß in diesen Richtungen Wellennormale und Strahl zusammenfallen, so daß zur Bestimmung der Hauptbrechungsindizes auch die früher erläuterten Methoden angewandt werden können.

Für alle Diametralebenen, die durch eine Ellipsoidhauptachse gehen, ist diese Achse ein Hauptdurchmesser der Schnittellipsen, also eine Schwingungsrichtung für die Wellennormale senkrecht zur Diametralebene. Die Wellennormalen liegen dann ihrerseits alle in der Hauptschnittebene, die auf dieser Schwingungsrichtung senkrecht steht.

In beliebiger Wellennormalenrichtung senkrecht zu einer Hauptachse pflanzt sich somit die eine Welle immer mit dem reziproken Wert der Hauptachse als Geschwindigkeit fort. Auch für diese Welle fallen Strahlen- und Wellennormalenrichtung zusammen.

Betrachten wir nun die durch n_β gehenden Diametralebenen. Für sie alle ist n_β eine Hauptachse der Schnittellipse. Die andere Hauptachse nimmt, da sie senkrecht auf n_β steht, irgend eine Lage in dem Hauptschnitt $n_\alpha - n_\gamma$ ein. Nun gibt es beidseitig von n_γ einen Radius vom Mittelpunkte der Hauptellipse n_α, n_γ, der gleich n_β ist, da n_β selbst ein Wert zwischen n_α und n_γ ist und die Radien alle Zwischenwerte

besitzen. Die durch n_β und einen dieser Radien gehende Schnittellipse hat somit gleich große Hauptachsen, sie ist ein Kreis. Die beiden Kreisschnittebenen liegen ihrerseits symmetrisch zu n_α und n_γ. Es sind analoge Ebenen, wie wir sie bereits bei Besprechung der einfachen Schiebungen kennen lernten. In einem Kreis aber sind alle Achsen Hauptachsen. Wenn wir Wellen betrachten, deren Normalen senkrecht zu den Kreisschnittebenen stehen, und zur Bestimmung der Schwingungsrichtungen den Fundamentalsatz anwenden, sehen wir, daß Zerlegung in zwei Wellen und Angabe der Schwingungsrichtung unbestimmt bleiben,

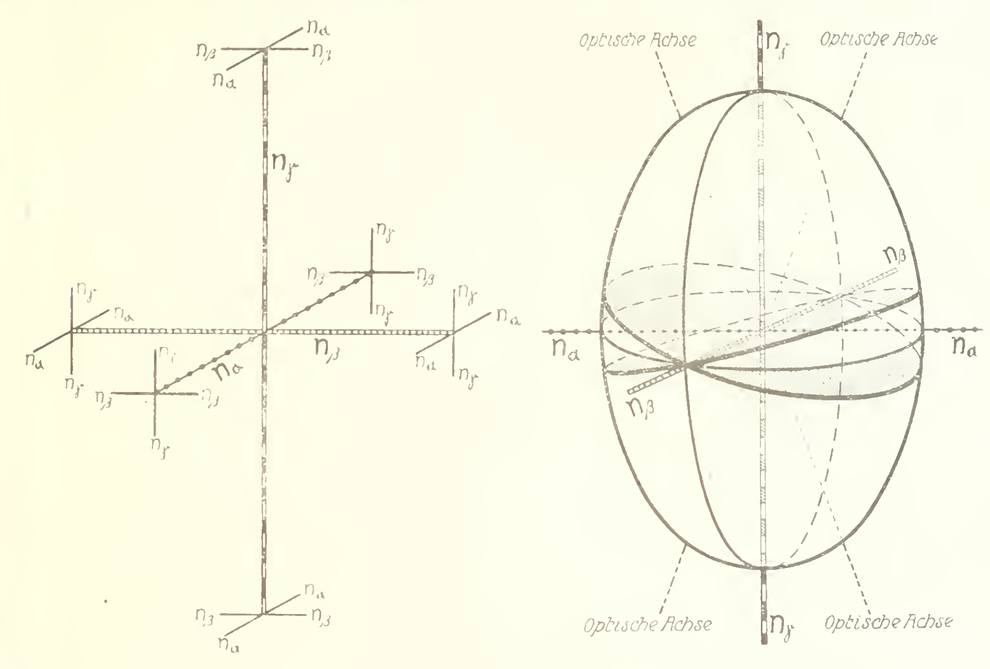


Fig. 367. Schwingungsrichtungen für Wellennormalen parallel den Hauptachsen der Indikatrix.

Fig. 368. Indikatrix mit Kreisschnittebenen und optischen Achsen. n_γ = spitze, n_α = stumpfe Bisektrix, n_β = optische Normale.

weil auch die Hauptachsenlagen unbestimmt sind. Überlegen wir uns, daß eine in dieser Richtung erzeugte Welle senkrecht zur Normalen überall gleiche Schwingungsverhältnisse antrifft, so gelangen wir zum Schluß: Für Wellen, die sich senkrecht zu den Kreisschnittebenen fortpflanzen, braucht weder Doppelbrechung noch Polarisation stattzufinden, beziehungsweise es pflanzen sich in dieser Richtung unendlich viele Wellen mit beliebiger Schwingungsrichtung und gleicher Geschwindigkeit fort.

Man nennt die auf den Kreisschnittebenen senkrecht stehenden Richtungen die optischen Achsen oder Binormalen. Kristallen, die

ein dreiachsiges Ellipsoid als Indikatrix besitzen, kommen zwei optische Achsen zu, deren Winkel von n_α und n_γ halbiert werden. Sie heißen optisch zweiachsige Kristalle. Die optischen Achsen liegen nach den obigen Darlegungen immer in der Hauptschnittebene $n_\alpha n_\gamma$. Diese Hauptschnittebene heißt deshalb optische Achsenebene. Die Winkel zwischen den optischen Achsen heißen Achsenwinkel. Da n_α und n_γ den Achsenwinkel halbieren, nennt man sie Mittellinien oder Bisektricen, und da n_β senkrecht auf der Achsenebene steht, wird es optische Normale genannt (Fig. 368).

Wie die Ableitung gezeigt hat, ist die Lage der Kreisschnittebenen und damit auch der optischen Achsen vollkommen bestimmt, wenn die Indikatrix gegeben ist. Es muß sich deshalb auch der Achsenwinkel, bezw. der halbe Achsenwinkel V, den eine optische Achse mit n_γ bildet, aus n_α, n_β, n_γ berechnen lassen[1]).

Die Formel lautet:

$$\cos V = \frac{n_\alpha}{n_\beta}\sqrt{\frac{n_\gamma^2 - n_\beta^2}{n_\gamma^2 - n_\alpha^2}} \text{ oder } \operatorname{tg} V = \sqrt{\frac{\frac{1}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\beta^2}}{\frac{1}{n_\beta^2} - \frac{1}{n_\gamma^2}}}$$

Diejenige Mittellinie, welche den spitzen Achsenwinkel halbiert (für die also $V < 45^0$ wird), heißt 1. Mittellinie oder spitze Bisektrix, die andere 2. Mittellinie oder stumpfe Bisektrix. Ferner wird n_γ immer positive, n_α negative Bisektrix genannt.

---

[1]) Mathematisch löst sich die Aufgabe folgendermaßen. Zunächst seien n_α, n_β, n_γ X—Y—Z-Achsen. Indem wir die n_β-Achse unverändert lassen, transformieren wir die Ellipsoidgleichung auf neue X- und Z-Achsen derart, daß X in der gesuchten Kreisschnittebene liegt, Z zur optischen Achse wird. Wir müssen somit X- und Z-Achse um den gesuchten Winkel V drehen. φ_1, φ_2, φ_3 seien die auf das alte Koordinatensystem bezogenen Neigungswinkel einer Richtung, ψ_1, ψ_2, ψ_3 die entsprechenden Winkel in bezug auf das neue Achsensystem (wobei $\psi_2 = \varphi_2$). Dann ist gemäß den Transformationsgleichungen:

$$\cos\varphi_3 = \cos\psi_3 \cos V - \cos\psi_1 \sin V,$$
$$\cos\varphi_1 = \cos\psi_1 \cos V + \cos\psi_3 \sin V.$$

In die Seite 219 erwähnte Polarkoordinatengleichung des Ellipsoides eingesetzt, lautet für die neue Y-X-Ebene ($\psi_3 =$ 0-Ebene) die Gleichung

$$r^2\left(\frac{\cos^2\psi_1 \cdot \cos^2 V}{n_\alpha^2} + \frac{1 - \cos^2\psi_1}{n_\beta^2} + \frac{\cos^2\psi_1 \cdot \sin^2 V}{n_\gamma^2}\right) = 1.$$

Soll die Ebene Kreisschnittebene sein, so muß die Gleichung von ψ_1 unabhängig den Wert $r = n_\beta$ ergeben. Umgeformt lautet die Gleichung:

$$r^2\left[\cos^2\psi_1\left(\frac{\cos^2 V}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\beta^2} + \frac{\sin^2 V}{n_\gamma^2}\right) + \frac{1}{n_\beta^2}\right] = 1.$$

Die Kreisschnittebenenbedingung ist somit:

$$\frac{\cos^2 V}{n_\alpha^2} - \frac{1}{n_\beta^2} + \frac{\sin^2 V}{n_\gamma^2} = 0.$$

Daraus berechnet sich sofort cos V zu dem oben hingeschriebenen Wert.

Zwei Fälle lassen sich unterscheiden. Entweder ist die positive Bisektrix (n_γ) erste respektive spitze Bisektrix, dann heißt der Kristall **optisch positiv**, oder es ist die negative Bisektrix (n_α) erste Mittellinie, dann heißt der Kristall **optisch negativ** (Fig. 369a und b).

Jetzt können wir auf die Darstellung der Seiten 158 bis 160 zurückgreifen, um zu sehen, wie die Indikatrix sich in den verschiedenen Kristallklassen spezialisiert. Die **Dispersion** wird eine doppelte sein.

Es gehört zu jedem λ von Licht natürlich eine bestimmte Indikatrix, aber auch von Temperatur und Druck sind n_α, n_β und n_γ abhängig.

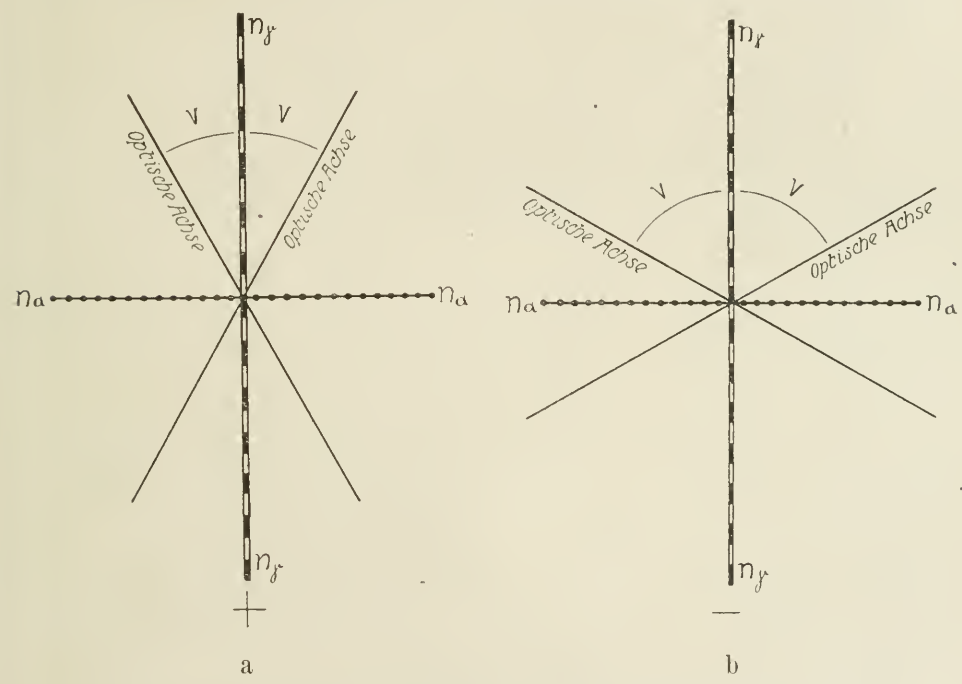


Fig. 369. a = optische Achsenebene für optisch positiven zweiachsigen Kristall. b = optische Achsenebene für optisch negativen zweiachsigen Kristall. 2 V = Achsenwinkel.

Wir werden besonders die erste, die **polychromatische** oder **isotherme Dispersion** zu berücksichtigen haben. In triklinen, monoklinen und rhombischen Klassen bleibt die Indikatrix dreiachsiges Ellipsoid. Alle Mineralien dieser Klassen sind optisch zweiachsig. Die Lage der Mittellinien, optischen Normalen und damit auch der optischen Achsen gegenüber den kristallographischen Achsen bleibt im **triklinen Kristallsystem** völlig unbestimmt und muß in jedem Fall für jede Lichtart bestimmt werden. Alle Hauptelemente zeigen Lagendispersion. Wenn der Achsenwinkel für rotes Licht größer als für violettes Licht ist, schreibt man $\varrho > v$, im entgegengesetzten Fall $v > \varrho$.

Im monoklinen Kristallsysteme fällt eine Hauptellipsoidachse mit b für alle Farben und alle Temperaturen zusammen. Natürlich wird auch dann für jedes neue λ ein anderer Größenwert resultieren, eine Lagendispersion ist in dieser Richtung aber nicht vorhanden.

Die beiden anderen Ellipsoidachsen liegen in der senkrecht darauf stehenden Ebene, die in zwei Klassen Spiegelebene ist. Innerhalb dieser Ebene ist die Lage beliebig, Lagendispersion ist vorhanden. Ebenso ist der Achsenwinkel mit λ, Temperatur und Druck variabel.

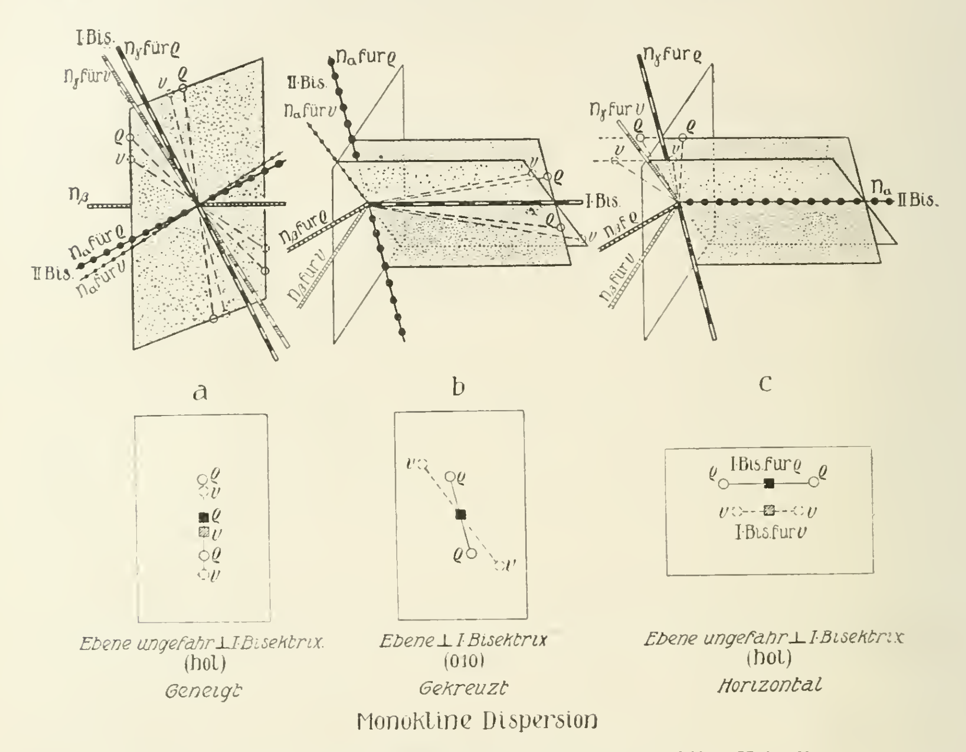


Fig. 370. Die verschiedenen Dispersionen für monokline Kristalle. (Für optisch positiven Kristall.)

Drei Unterfälle sind zu unterscheiden.

1. Kristallographische b-Achse = optische Normale.

Optische Achsenebene ist die (010)-Ebene. Darin sind alle Elemente für λ rot gegen die für λ blau geneigt. Die Dispersion heißt geneigte Dispersion (Fig. 370a).

2. Die kristallographische b-Achse ist 1. Mittellinie (n_α oder n_γ) Die Achsenebenen für die verschiedenen Wellenlängen fallen nicht in einer gemeinsamen Ebene zusammen, sondern bilden Winkel miteinander, sind also in bezug auf die erste Mittellinie gekreuzt. Die Dispersion heißt gekreuzte Dispersion (Fig. 370b).

3. Die kristallographische b-Achse ist 2. Mittellinie (n_α oder n_γ). Das Bild ist genau gleich wie vorhin, nur daß jetzt der spitze Achsenwinkel (nicht der stumpfe) von der Symmetrieebene halbiert wird. Von vorn gesehen liegen die Achsenebenen übereinander. Die Dispersion heißt horizontal (Fig. 370c).

Im rhombischen Kristallsystem liegen unter allen Umständen n_α, n_β, n_γ in Richtung der kristallographischen Achsen. Es muß jedoch einzeln bestimmt werden, welcher Brechungsexponent den einzelnen Achsen zukommt. Dazu ist einmal notwendig anzugeben, ob (100), (010) oder (001) Achsenebene ist, und mit welcher kristallographischen Achse etwa n_γ innerhalb der Achsenebene übereinstimmt. Der Achsenwinkel ist mit λ, Temperatur und Druck veränderlich, da ja auch die Größenwerte n_α, n_β, n_γ variabel sind. Die Achsenebene bleibt natürlich in Koordinatenebenen. Es tritt aber bei einigen wenigen Mineralien mit starker Dispersion, sei es nun λ oder der Temperatur gegenüber, der Fall ein, daß die Achsenebene ihre Lage um 90° ändert.

Es kann beispielsweise sein, daß die Achsenebene für rotes Licht in (100) liegt, und daß mit Änderung der Wellenlänge der Winkel immer kleiner wird. Für eine bestimmte Farbe ist er denn gleich Null, und für noch kleinere Wellenlängen kann er sich in der Ebene (001) wieder öffnen. Manche Brookite (TiO_2) zeigen eine derartige Dispersion (Fig. 371). Über Veränderungen von n_α, n_β, n_γ, V in Abhängigkeit von λ geben folgende Diagramme Aufschluß (Fig. 372 und 373 sowie Fig. 374 und 375).

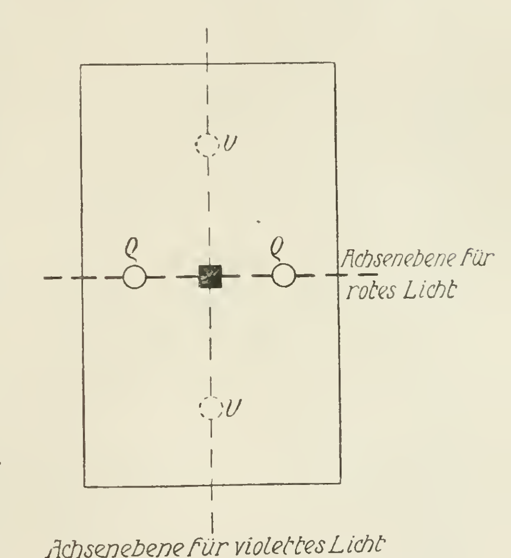


Fig. 371. Dispersion der Achsenebene in stark dispergierenden rhombischen Kristallen.

Für alle wirteligen Kristalle (trigonales, hexagonales, tetragonales Kristallsystem) wird die Indikatrix (s. Seite 159) zum Rotationsellipsoid mit der Hauptachse in der kristallographischen c-Achsenrichtung. In der Richtung senkrecht zur c-Achse müßte ja die Ellipse im Winkelabstand von 60°, 90° oder 120° gleiche Radien haben, eine derartige Ellipse ist aber ein Kreis. (001) oder (0001) ist nun einzige Diametralebene, welche die Indikatrix in einem Kreis schneidet. Sie geht aus den beiden Kreisschnittebenen des dreiachsigen Ellipsoides hervor. Ebenso ist die c-Achse aus den beiden optischen Achsen entstanden, indem der Achsenwinkel für alle λ und alle Temperaturen 0° wurde.

Das läßt sich auch mathematisch ableiten.

Wird in der Gleichung des dreiachsigen Ellipsoides (Seite 219) beispielsweise $n_\alpha = n_\beta$, so wird die Gleichung zu

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\cos^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_2}{n_\alpha^{\,2}} + \frac{\cos^2\varphi_3}{n_\gamma^{\,2}}.$$

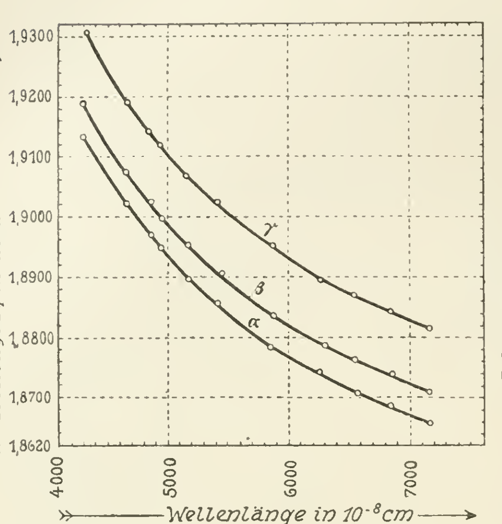


Fig. 372. Anglesit. Änderung von n_α, n_β, n_γ mit der Wellenlänge. (Nach *R. Kolb.*)

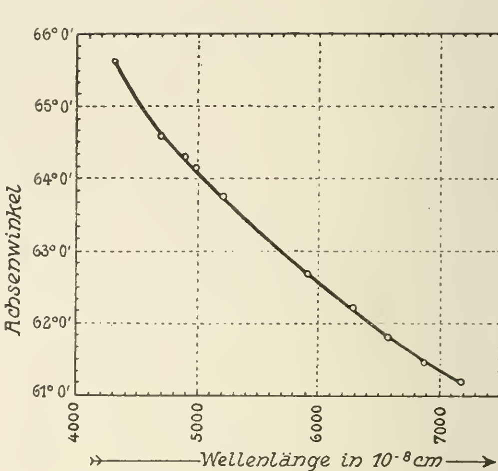


Fig. 373. Baryt. Graphische Darstellung der Dispersion des scheinbaren Achsenwinkels $2\,E_{n\alpha}$. (Nach *R. Kolb.*)

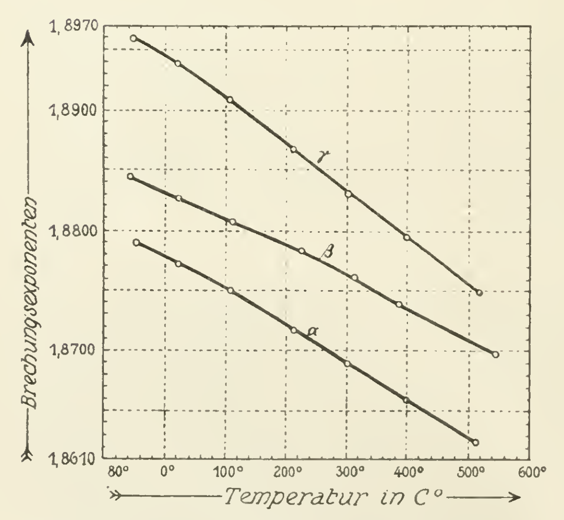


Fig. 374. Anglesit. Änderung der Brechungsindizes n_α, n_β, n_γ für die D_2-Linie (gelbes Natriumlicht) mit der Temperatur. (Nach *R. Kolb.*)

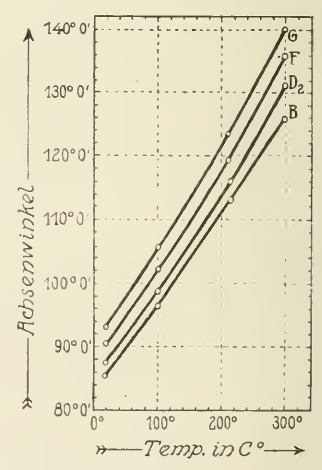


Fig. 375. Coelestin. Änderung des scheinbaren Achsenwinkels $2\,E_\alpha$ mit der Temperatur für die Linien B, D_2, F, G des Spektrums. (Nach *R. Kolb.*)

Nun gilt aber zwischen den 3 Richtungskosinus immer die Beziehung

$$\cos^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_2 + \cos^2\varphi_3 = 1.$$

Daraus leitet sich ab

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1 - \cos^2\varphi_3}{n_\alpha^2} + \frac{\cos^2\varphi_3}{n_\gamma^2} = \frac{\sin^2\varphi_3}{n_\alpha^2} + \frac{\cos^2\varphi_3}{n_\beta^2},$$

die Gleichung des Rotationsellipsoides.

Diese Gleichung zeigt auch, daß jetzt zur Bestimmung von $\frac{1}{n^2}$ nur noch die Angabe des Winkels nötig ist, den die Schwingungsrichtung mit der c-Achse bildet (Winkel φ_3). Mit andern Worten: Die Wellen aller Schwingungsrichtungen, die zur c-Achse gleich geneigt sind, pflanzen sich gleich rasch fort.

Der Winkel, den die optische Achse mit γ bildet, würde bei gleichem Übergang ($n_\alpha = n_\beta$) $\cos V = \frac{n_\alpha}{n_\beta}\sqrt{\frac{n_\gamma^2 - n_\beta^2}{n_\gamma^2 - n_\alpha^2}} = 1$; $V = 0$, die n_α-Achse ist also tatsächlich die gemeinsame Richtung der beiden optischen Achsen.

Die Kristalle dieser Klassen zeigen nur noch in einer Richtung weder Doppelbrechung noch Polarisation, es ist die Richtung der c-Achse (senkrecht zur Basis). Die c-Achse heißt daher wieder optische Achse. Die Kristalle sind optisch einachsig.

Hätten wir bei dem Kalkspatversuch (Seite 218) das Licht senkrecht zur Basis einfallen lassen, so wäre weder Doppelbrechung noch Polarisation wahrnehmbar gewesen. Ein Unterschied gegenüber isotropen Medien hätte sich nicht herausgestellt.

Bei dem formalen Übergang haben wir $n_\alpha = n_\beta$ werden lassen. Das Rotationsellipsoid geht dann aus einem dreiachsigen Ellipsoid hervor, dessen n_γ spitze Bisektrix ist und dessen Achsenwinkel schließlich Null wird, also aus einer positiven Indikatrix. Wir nennen daher optisch einachsige Kristalle mit n_γ in der c-Achsenrichtung optisch positive einachsige Kristalle. Die Welle, die in der Richtung der c-Achse schwingt, pflanzt sich langsamer fort als eine Welle, die in irgend einer Richtung senkrecht oder schief zur c-Achse schwingt (Fig. 376).

Hätten wir $n_\gamma = n_\beta$ werden lassen, so würde n_α, das ist die negative Bisektrix, optische Achse geworden sein. Derartige Kristalle heißen optisch negative einachsige Kristalle. In ihnen pflanzt sich eine parallel zu c schwingende Welle rascher fort als alle anderen Wellen (Fig. 377).

Für ein Rotationsellipsoid als Indikatrix gilt natürlich der Fundamentalsatz auf Seite 221 genau wie für ein dreiachsiges Ellipsoid.

Legen wir durch ein Rotationsellipsoid alle möglichen Diametralebenen, so ergibt sich geometrisch, daß immer eine der Hauptachsen der Schnittellipse in der Kreisebene senkrecht zur optischen Achse liegt. Das bedeutet aber, was für eine Richtung auch die Wellennormalen haben, immer pflanzt sich die eine Welle mit einer Geschwindigkeit fort, die dem reziproken Wert des Kreisradius gleich ist. Die Geschwindigkeit der

andern Welle der gleichen Normalenrichtung ist von der Normalenrichtung abhängig. Man nennt die erste Welle die ordentliche Welle, den zugehörigen Strahl den ordentlichen Strahl. Die Welle mit variabler Geschwindigkeit heißt außerordentlich, ebenso ihr Strahl.

Mit ω oder n_ω bezeichnet man den Brechungsindex der ordentlichen, mit ε oder n_ε denjenigen Brechungsindex der außerordentlichen Welle, der am stärksten von ω abweicht, das heißt den zur Schwingungsrichtung parallel der optischen Achse gehörigen.

In optisch positiven Kristallen ist $\omega < \varepsilon$ (Es ist $\omega = n_\alpha$; $\varepsilon = n_\gamma$)
In optisch negativen Kristallen ist $\omega > \varepsilon$ (Es ist $\omega = n_\gamma$; $\varepsilon = n_\alpha$)

Beispiel: Quarz opt + $\omega = 1{,}544$; $\varepsilon = 1{,}553$; $\omega < \varepsilon$
(für Na-Licht) Calcit opt — $\omega = 1{,}659$; $\varepsilon = 1{,}487$; $\omega > \varepsilon$.

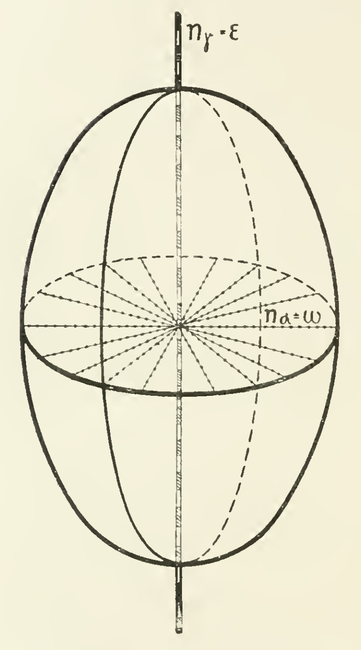


Fig. 376. Indikatrix (Rotationsellipsoid) für optisch einachsigen positiven Kristall.

Fig. 377. Indikatrix (Rotationsellipsoid) für optisch einachsigen negativen Kristall.

In Richtung der c-Achse pflanzt sich nur eine Welle fort mit dem Brechungsindex ω. In irgend einer Richtung senkrecht zur c-Achse tritt Doppelbrechung und Polarisation auf; die ordentliche Welle hat wieder die Geschwindigkeit $\frac{1}{\omega}$, die außerordentliche Welle die Geschwindigkeit $\frac{1}{\varepsilon}$. Für eine irgendwie anders gelegene Wellennormalenrichtung gilt das gleiche, doch liegt die Geschwindigkeit der außerordentlichen Welle zwischen $\frac{1}{\omega}$ und $\frac{1}{\varepsilon}$.

In Analogie mit dem Bezeichnungsmodus beim dreiachsigen Ellipsoid nennen wir jeden Diametralschnitt, der durch die kristallographische c-Achse geht, Hauptschnitt, da ja in der Kreisschnittebene alle Richtungen zweite Hauptellipsoidachsen sind. Wenn wir eine einfallende Welle betrachten, so wollen wir speziell die von der einfallenden Wellennormalen und der c-Achse gebildete Ebene Einfallshauptschnitt nennen.

Die Figur zeigt dann, daß die ordentliche Welle senkrecht, die außerordentliche Welle parallel zum Einfallshauptschnitt schwingt.

Eine Lagendispersion irgend welcher Art kann nicht auftreten, doch sind die Größenwerte von ω und ε, wie alle Brechungsindizes, Funktionen von λ, Temperatur und Druck (Fig. 378).

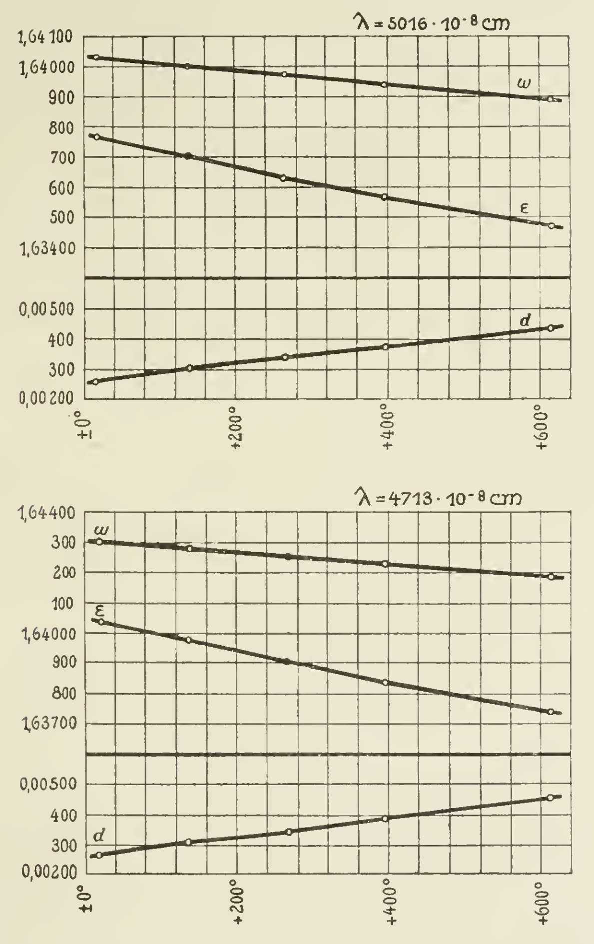


Fig. 378. Änderung von ε und ω, sowie $\omega - \varepsilon = d$ mit der Temperatur für Apatit vom St. Gotthard. (Nach *W. Eissner.*)

Für kubische Kristalle wird die Indikatrix zur Kugel. Es ist gegenüber dem Rotationsellipsoid auch noch $n_\alpha = n_\gamma$ geworden, wodurch die Gleichung $\frac{1}{n^2} = \frac{\sin^2 \varphi_3}{n_\alpha{}^2} + \frac{\cos^2 \varphi_3}{n_\beta{}^2}$ übergeht

$$\text{in } \frac{1}{n^2} = \frac{\sin^2 \varphi_3 + \cos^2 \varphi_3}{n_\alpha{}^2} = \frac{1}{n_\alpha{}^2} = \frac{1}{n^2}.$$

In allen Richtungen pflanzen sich die Wellen mit gleicher Geschwindigkeit fort, es tritt weder Polarisation noch Doppelbrechung auf.

Kubische Kristalle verhalten sich in optischer Beziehung wie isotrope Körper. Man nennt sie daher optisch isotrop, und stellt alle anderen Kristalle als optisch anisotrope dazu in Gegensatz.

Wenn wir an irgend einem optisch anisotropen Kristall Richtung und Größe der Hauptbrechungsindizes für ein λ bestimmt haben und der allgemeine Gang der Veränderungen als Funktion von λ bekannt ist, so läßt sich für jeden Sonderfall das optische Verhalten voraussagen. Was nun diese Funktionen betrifft, so nimmt in der Mehrzahl der durchsichtigen Körper der Brechungsindex von Rot nach Violett ständig zu. Hinsichtlich der Lagendispersion ist hauptsächlich die Angabe $\varrho > v$ oder $v > \varrho$ bei optisch zweiachsigen Körpern von Wert. Man wird überhaupt die Größe des Achsenwinkels und den optischen Charakter (ob + oder —), obgleich beide sich jederzeit aus n_α, n_β und n_γ ableiten lassen, als Fundamentalgröße betrachten. Stellt man die optischen Charakteristika der Mineralien in Tabellenform oder figürlich in Tafeln übersichtlich zusammen (siehe z. B. Seite 233 bis 236), so läßt sich ein noch unbekanntes Mineral leicht identifizieren (Fig. 379—412). Besonders zweckmäßig ist ein Mikroskop mit drehbarem Tisch *(Fedorow)*, der gestattet, der Untersuchungsplatte alle möglichen Lagen zu geben.

Tabelle 17. Kubische Mineralien

Name	Brechungsindex (meist Na-Licht)	Farbe	Besondere Kennzeichen
Fluorit	1,434	farblos bis violblau	Spaltbarkeit nach ⟨111⟩
Analcim	1,487	farblos	oft optisch anomal
Hauyn, Nosean	1,46—1,496	farblos bis bräunlich oder bläulich	oft Eisenerzeinlagerungen, dann bräunlich
Sodalith	1,48	farblos-bläulich	oft fremde Einschlüsse
Leucit	1,48—1,51 oft 1,509	farblos	vorwiegend ⟨211⟩, optisch anomal, oft zonenartig Einschlüsse
Sylvin	1,490	farblos	Spaltbarkeit nach ⟨100⟩
Steinsalz	1,5438	farblos	Spaltbarkeit nach ⟨100⟩
Granat: Grossular	1,75	farblos, gelblich, grünlich	etwa Zonenbau und optische Anomalie; häufig als Rhombendodekaeder ausgebildet
Granat: Almandin, Pyrop	1,75—1,81	farblos bis rötlich	
Granat: Spessartin	1,81	farblos bis bräunlich	
Granat: Melanit	1,856	braun	
Spinelle	1,72—1,75	bräunlich-grünlich	meist als Oktaeder ausgebildet
Chromit	2,096	braun	
Perowskit	2,38	violettbraun	
Magnetit	opak	schwarz	im auffallenden Licht bläulich; ⟨111⟩ vorwiegend
Pyrit	opak	schwarz	im auffallenden Licht gelblich; ⟨100⟩ vorwiegend

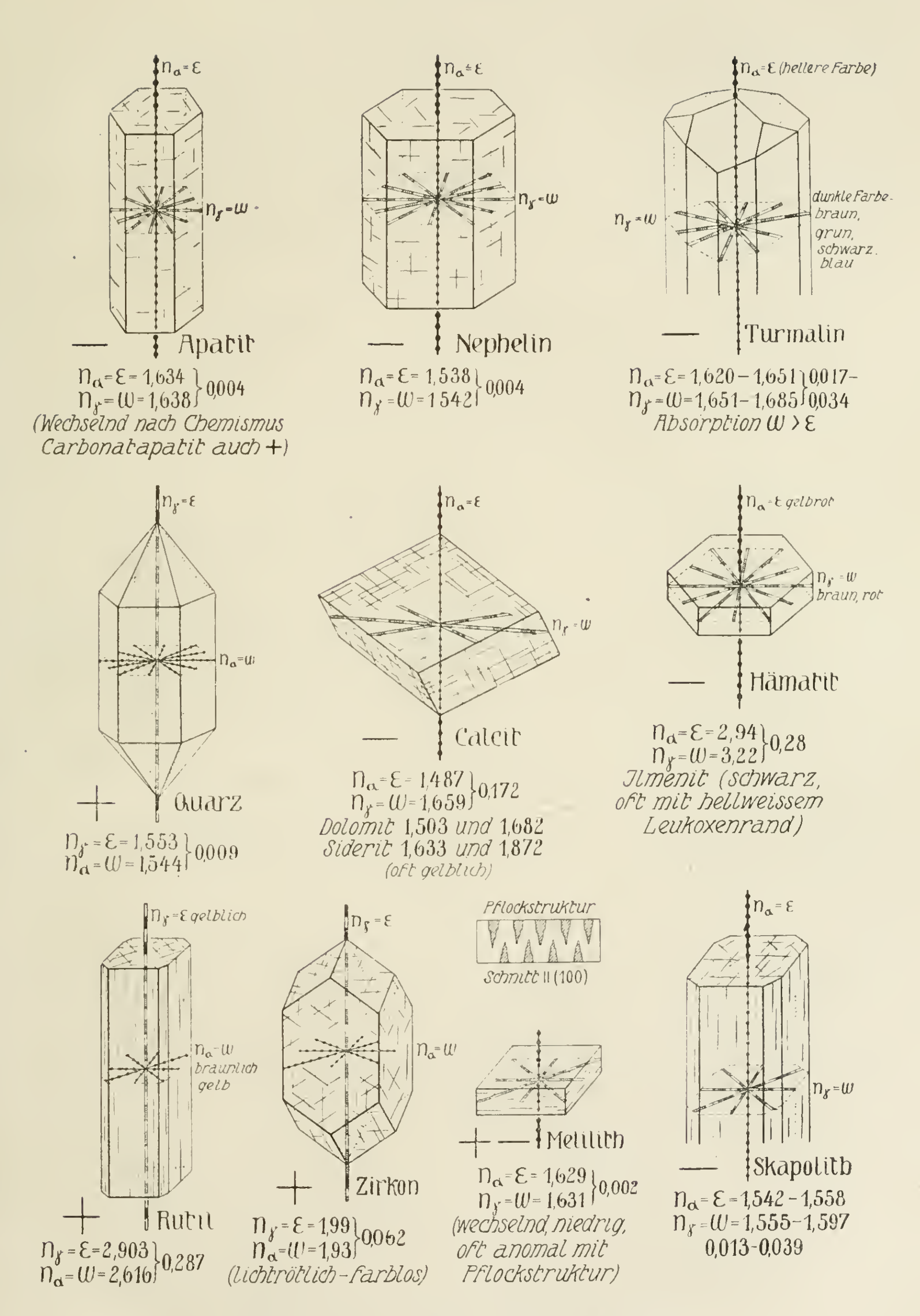


Fig. 379—388. Optisch einachsige Mineralien.

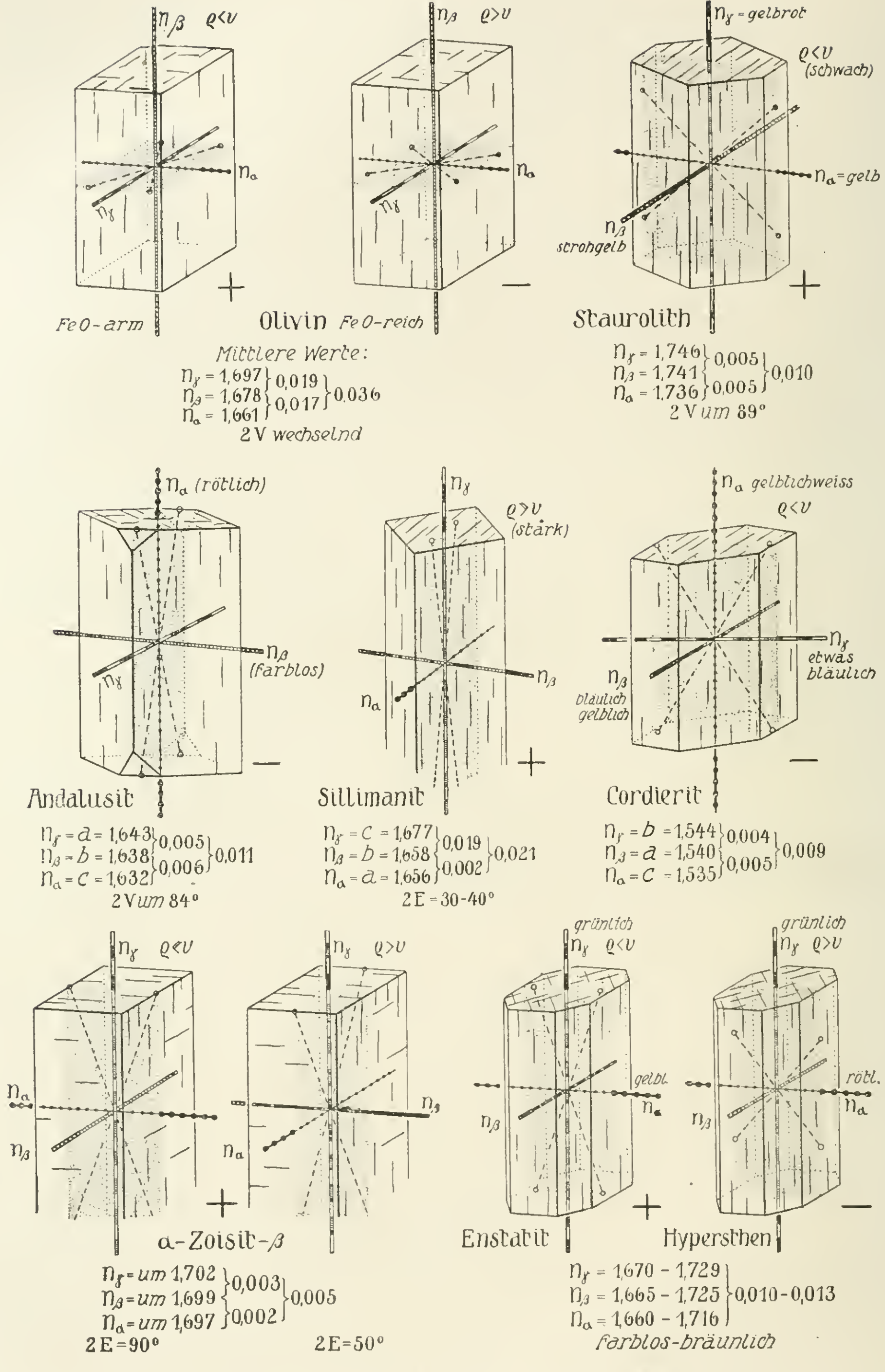


Fig. 389—398. Optisch zweiachsige rhombische Mineralien.

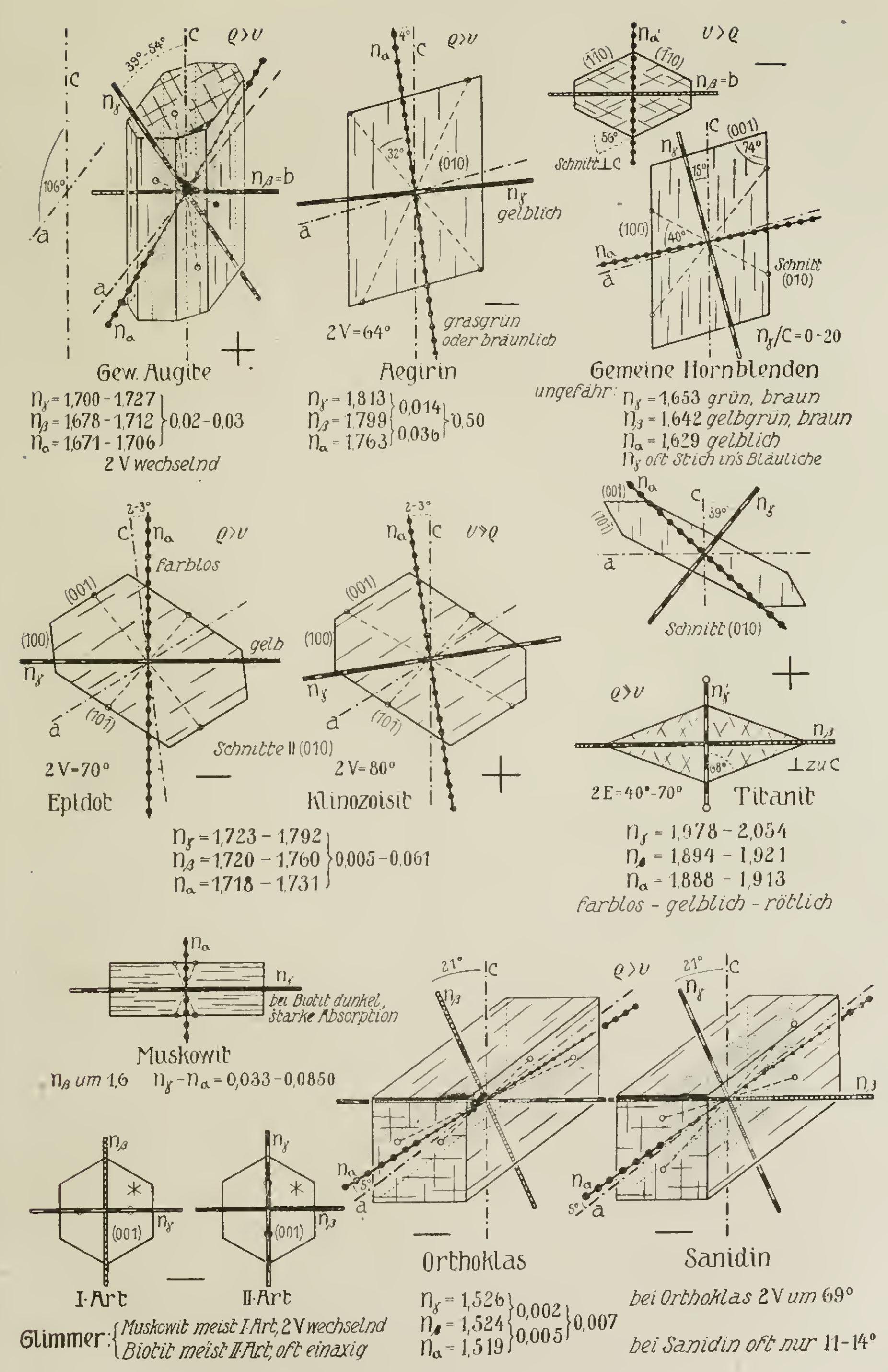


Fig. 399—407. Optisch zweiachsige monokline Mineralien.

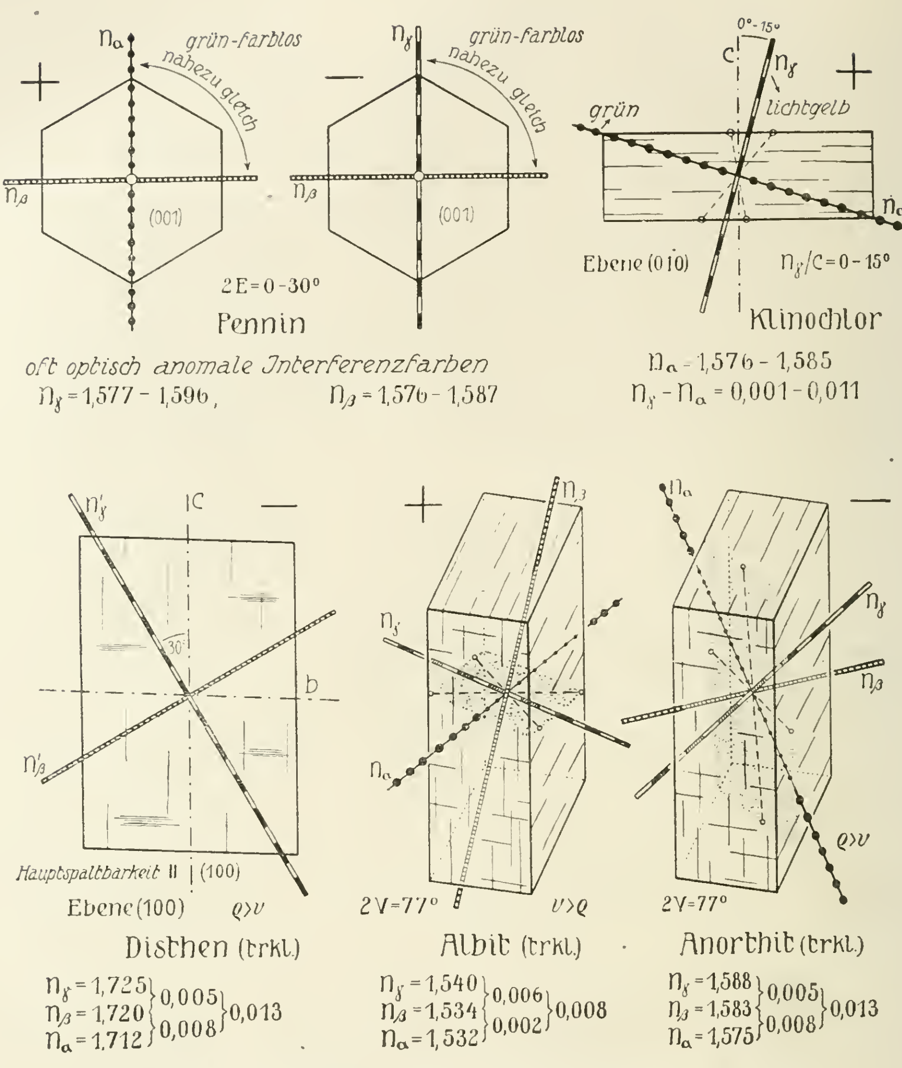


Fig. 408—412. Optisch zweiachsige monokline und trikline Mineralien.

Die besonderen Methoden sollen in einem folgenden Abschnitt erläutert werden. Zur Vervollständigung muß nur noch auf einen bis jetzt nicht näher erwähnten Umstand hingewiesen werden.

Bereits Seite 207 wurde die Eigenschaft mancher Kristalle, die Intensität des Lichtes zu verringern, als **Absorption** bezeichnet.

In Richtung der Hauptbrechungsindizes besitzt auch das Absorptionsvermögen Hauptwerte. Zu jeder Schwingungsrichtung optisch anisotroper Mineralien gehört ein besonderes Absorptionsvermögen, es ist natürlich in allen kubischen Kristallen von der Richtung unabhängig und in

optisch einachsigen Kristallen von gleichem. Wert für alle ordentlichen Wellen. Das Absorptionsvermögen ist eine ausgesprochene Funktion von λ. Fällt weißes Licht auf lichtabsorbierende Kristalle, so sind die Einzelintensitäten nach dem Durchgang durch den Kristall verschieden geschwächt worden. Die weiße Mischfarbe ist verschwunden, das Licht, das heißt der Kristall, erscheint farbig.

Als Folge der Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Schwingungsrichtung ändert sich die Farbe je nach der Richtung, in welcher die lichtspendende Welle schwingt. Man nennt diese Erscheinung Pleochroismus. Die Art der Absorption ist ebenfalls ein charakteristisches Kennzeichen gefärbter Mineralien. Es ist daher notwendig, die charakteristischen Farben, die den in Richtung der Hauptbrechungsindizes schwingenden Wellen zukommen, den Werten von n_α, n_β und n_γ, beziehungsweise ω und ε beizuschreiben.

Wie diese Einzelschwingungsfarben bestimmt werden können, wird ebenfalls in einem folgenden Abschnitt dargetan werden.

d) Das Nicolsche Prisma

Wenn wir die optischen Eigenschaften optisch anisotroper Kristalle untersuchen wollen, müssen wir Licht von ganz bestimmter Schwingungsrichtung verwenden. Wir müssen, mit anderen Worten, mit polarisiertem Lichte arbeiten. Bereits der Kalkspatversuch hat gezeigt, wie sich dann die Schwingungsrichtungen der austretenden Wellen bestimmen lassen. Dort verwandten wir zur Erzeugung von polarisiertem Licht den Umstand, daß reflektiertes Licht teilweise senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist. Da aber eben die Polarisation keine ganz vollständige ist, benötigen genauere Versuche andere Polarisatoren.

Nun geht aus der Theorie der Kristalloptik hervor, daß eine Lichtwelle, die senkrecht auf die ebene Grenzfläche einer Kristallplatte fällt, sich im Kristall in Form zweier rechtwinklig zueinander polarisierter Wellen mit unveränderter Normalenrichtung fortpflanzt. Schwingungsrichtung und Geschwindigkeit sind berechenbar, sobald die Orientierung der Platte n_α, n_β, n_γ gegenüber bekannt ist. Es entstehen somit zwei polarisierte Lichtwellen. Um nur eine Welle von einer Schwingungsrichtung zu erhalten, müssen wir die andere auf irgend eine Weise entfernen.

Das älteste Instrument dieser Art ist eine Platte von farbigem Turmalin (trigonal hemimorph) parallel zur c-Achse. Derartiger Turmalin hat die Eigenschaft, daß der ordentliche Strahl bei geringer Weglänge schon fast ganz absorbiert wird, während der außerordentliche Strahl bedeutend weniger geschwächt wird. Bei einigermaßen erheblicher Plattendicke tritt somit aus dem Kristall mit merklicher Intensität nur noch die außerordentliche, parallel zum Hauptschnitt schwingende Welle. Die starke Lichtschwächung, die verschiedene Absorptionsfähigkeit für Licht verschiedener Wellenlänge und die daraus folgende Farbenwirkung machen derartige Polarisatoren für

viele Zwecke ungeeignet. Geeigneter sind zweifellos Kristallplatten durchsichtiger, farbloser Mineralien, bei denen eine Welle künstlich eliminiert wird.

Nicol gelang es zuerst, ein brauchbares Instrument dieser Art herzustellen, man nennt es das Nicolsche Prisma oder auch kurzweg (den oder das) Nicol.

Als Material wird Kalkspat verwendet. Die ordentliche Welle hat in diesem Mineral einen Brechungsindex $\omega_D = 1{,}66$, die außerordentliche Welle $\varepsilon_D = 1{,}49$ (der Buchstabe D bedeutet, daß der Brechungsindex sich auf die D-Linie des Natriumlichtes, also auf $\lambda = 5890 \cdot 10^{-8}$ cm bezieht). Ein Kalkspatprisma wird durch einen Schnitt in zwei Teile geteilt, die vermittels eines Stoffes wieder zusammengekittet werden, dessen Brechungsexponent niedriger ist als der der ordentlichen Welle, beispielsweise mit Canadabalsam ($n_D = 1{,}54$). Der Schnitt kann dann so berechnet werden, daß die

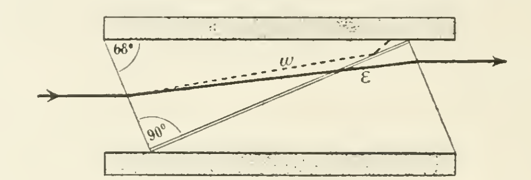


Fig. 413. Nicolsches Prisma.

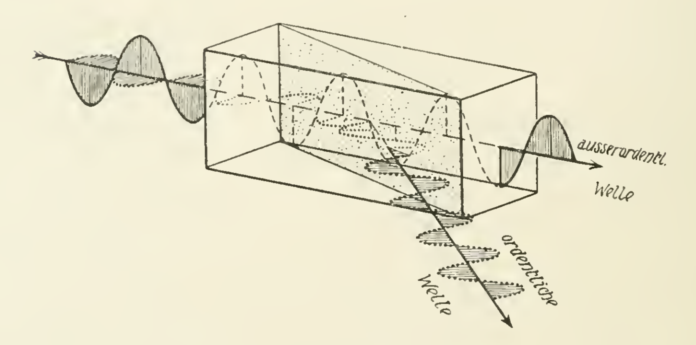


Fig. 413a. Verlauf der Lichtwellen im Nicolschen Prisma (nach *Schulz* und *Gleichen*).

beim Einfallen von Licht in das Prisma entstehende ordentliche Welle an der Canadabalsamschicht total reflektiert wird und nun seitlich austritt, wo sie von der geschwärzten Innenseite der Fassung absorbiert wird, während die außerordentliche Welle durch die Canadabalsamschicht hindurchgeht. Wird das Prisma so geschnitten, daß ε', der Brechungsindex dieser Welle, genau gleich 1,54 ist, so erleiden die Strahlen beim Durchgang durch die Kittmasse keine Ablenkung. Sie treten dann an der dem Einfall entgegengesetzten planparallelen Fläche aus dem zweiten Prismateil heraus. Es ist jetzt nur Licht von einer Schwingungsrichtung, das nach dem Austritt beobachtet werden kann, und zwar schwingt es in der Hauptschnittebene des Kalkspatprismas. Das Prisma wird direkt aus Spaltrhomboedern hergestellt. Die Ein- und Austrittsflächen müssen etwas abgeschliffen werden. Die Winkel sind in der Fig. 413 angegeben.

Zurzeit sind mannigfache Abänderungen dieser Nicolschen Prismen im Gebrauch, die in mancher Beziehung Verbesserungen darstellen. Das Prinzip ist im großen und ganzen das gleiche geblieben.

Läßt man also Licht zuerst durch ein Nicolsches Prisma gehen, so ist es nach dem Austritt polarisiert und schwingt in einer genau angebbaren Richtung.

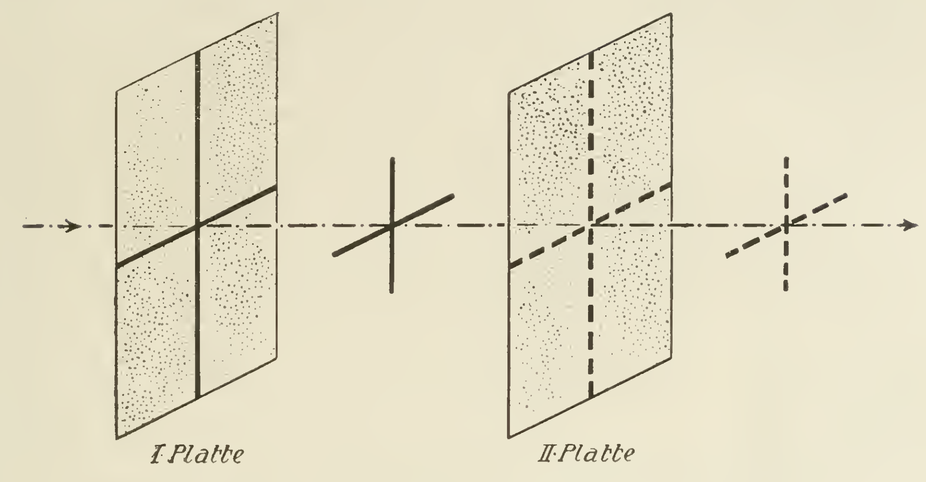


Fig. 414. Durchgang des Lichtes durch zwei parallele Platten.

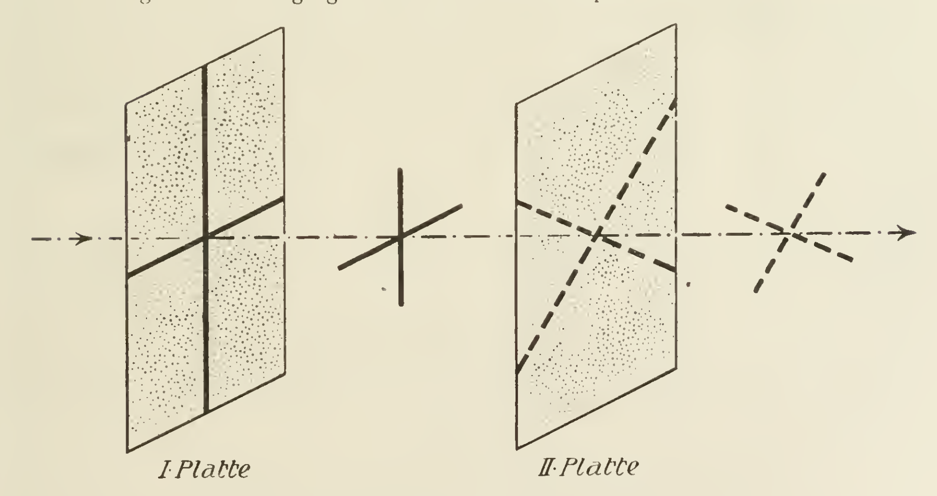


Fig. 415. Durchgang des Lichtes durch zwei parallele Platten.

Um die Vorgänge verfolgen zu können, die sich bei der optischen Untersuchung an Kristallplatten im polarisierten Licht abspielen, müssen wir wissen, was geschieht, wenn Licht nacheinander durch zwei Kristallplatten hindurchgeht.

Wir lassen Licht senkrecht auf eine Platte fallen. Zwei Lichtwellen schreiten mit verschiedener Geschwindigheit in der Platte fort,

sie sind senkrecht zueinander polarisiert, die Wellennormalen bleiben in der Einfallrichtung. Nach dem Austritt aus der Platte interferieren die Wellen **nicht** miteinander, weil sie ungleiche Schwingungsrichtungen besitzen. Sie setzen sich zu einer Lichtbewegung zusammen, die als **elliptisch polarisiert** bezeichnet wird. Wir können eine elliptische Polarisation aber immer in die ursprünglichen Komponenten zerlegen und wollen der Kürze halber die Sachlage so beschreiben, als ob sich auch in Luft in der gleichen Richtung nun zwei Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit und senkrecht zueinander stehenden Schwingungsrichtungen fortpflanzten[1]. Treffen nun diese Lichtbewegungen senkrecht auf eine zweite Platte, deren Schwingungsrichtungen parallel bezw. senkrecht zur ersten Platte stehen, so ist klar, daß die in der Fig. 414 beispielweise horizontal schwingende Welle gerade den Anteil liefert, der in die gleiche Schwingungsrichtung der Platte eingeht. Ähnliches gilt für die senkrecht dazu polarisierte Lichtbewegung.

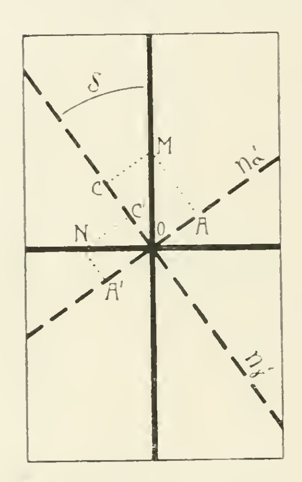


Fig. 415a. Zerlegung des Lichtes in Komponenten.

Bilden aber die Schwingungsrichtungen in der zweiten Platte einen Winkel δ mit denen der ersten Platte, so kann die Intensität einer aus dem ersten Medium kommenden Lichtschwingung nicht als Ganzes in eine Schwingung der zweiten Platte übergehen. Es findet für jede ankommende Schwingung eine Zerlegung in zwei Komponenten der neuen Plattenschwingungsrichtungen statt. Wenn wir die Amplitude der auffallenden Wellen als Strecken in den ankommenden Schwingungsrichtungen abtragen, erhalten wir die Amplitude in den neuen Schwingungsrichtungen in der Weise, wie man eine Resultante im Rechteck in die Einzelkomponenten zerlegt (s. Fig. 415a).

OM liefert in Richtung n_γ' die Komponente OC, in Richtung n_α' die Komponente OA (wobei $CM \perp n_\gamma'$, $AM \perp n_\alpha'$).

ON gibt in Richtung n_γ' die Komponente OC', in Richtung n_α' die Komponente OA' (wobei wieder $NC' \perp n_\gamma'$, $NA' \perp n_\alpha'$).

Ist nun die erste Platte ein Nicolsches Prisma, so ist der einzige Unterschied der, daß jetzt von diesem Prisma nur eine Welle mit nur einer Schwingungsrichtung weggeht. Diese Schwingung geht als Ganzes durch die (zweite) Kristallplatte, wenn eine Schwingungsrichtung dieser

[1]) Über den Wechsel der Phasendifferenz, wenn gewöhnliches Licht auf die erste Platte auffällt, s. Seite 248.

Platte ihr parallel ist. Die der zweiten Schwingungsrichtung entsprechende Geschwindigkeit wird dann gar nicht benutzt (Fig. 416). Ist die Schwingungsrichtung der Platte der Schwingungsrichtung des Nicolschen Prismas nicht parallel, so findet wie vorhin eine Zerlegung in die Komponenten der rascheren und langsameren Welle statt (s. Fig. 417).

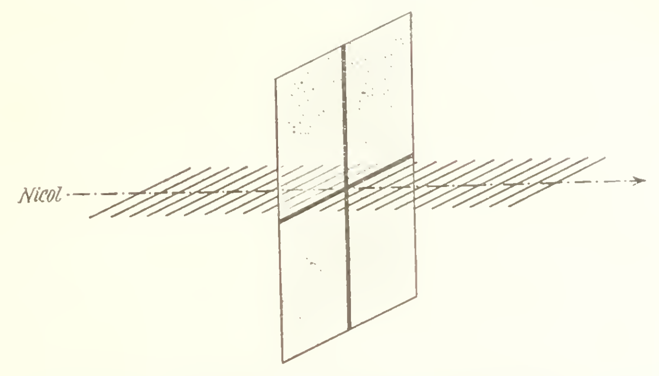


Fig. 416. Schwingungsrichtung von Nicol und Untersuchungsplatte sind einander parallel.

Ist hingegen die zweite Platte ein Nicolsches Prisma, die erste ein beliebiger Kristallschnitt, so entspricht anfänglich der Vorgang genau dem zuerst beschriebenen. Nur werden jetzt vor dem Austritt des Lichtes aus dem Nicolschen Prisma die Anteile der einen Schwingungsrichtung eliminiert.

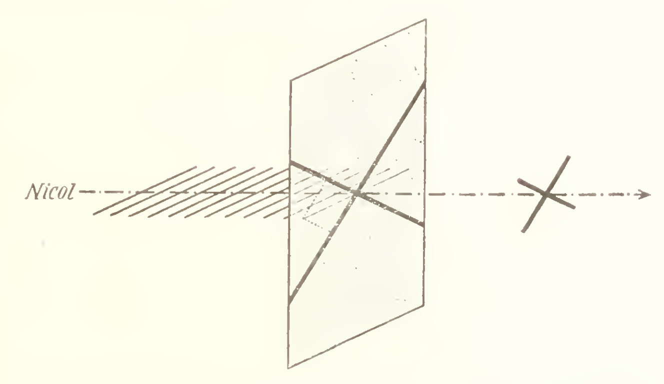


Fig. 417. Schwingungsrichtung von Nicol und Untersuchungsplatte sind einander nicht parallel.

Sind schließlich beide Platten Nicolsche Prismen, so geht die gesamte Intensität der außerordentlichen Welle des ersten Prismas durch das zweite, wenn die Schwingungsrichtungen parallel sind. Es geht nur eine Teilkomponente hindurch, wenn die Schwingungsrichtungen schief zueinander stehen. Es geht aber gar kein Licht hindurch, wenn

die Schwingungsrichtungen beider Nicolschen Prismen senkrecht aufeinander stehen, denn dann tritt die gesamte Intensität der außerordentlichen Welle von I in die Schwingungsrichtung der ordentlichen Welle von II über. Diese Welle aber wird im zweiten Prisma abgelenkt und zerstört.

Eine derartige Stellung zweier Nicolscher Prismen zueinander nennt man Kreuzstellung (gekreuzte Nicols). Gekreuzte Nicols lassen somit kein Licht durch, wenn zwischen erstem und zweiten Nicol die Schwingungsrichtung nicht irgendwie geändert wird.

e) Die Verwendung eines Nicols bei kristallographischen Untersuchungen

Wählen wir die Dimensionen einer Kristallplatte oder eines Prismas derart, daß durch die verschiedene Brechung die beiden aus einem einfallenden Strahl erzeugten Strahlen merklich getrennt voneinander austreten, so läßt sich jeder Strahl, das heißt jede Welle, gesondert studieren. Es schwingt dann jede Welle in einer ganz bestimmten Richtung, und diese Richtung läßt sich mit Hilfe eines Nicols von bekannter Orientierung festlegen. Die Verhältnisse sind denen zweier hintereinander geschalteter Nicols gleich. Schwingt die Welle in der Schwingungsrichtung des Nicols, so ist maximale Lichtintensität vorhanden; schwingt sie senkrecht dazu, so geht kein Licht hindurch. Die Methode muß angewandt werden, wenn man die Hauptbrechungsindizes eines doppelbrechenden Minerals nach der Minimalablenkungsmethode an Prismen oder mit Hilfe eines Totalreflektometers bestimmen will und es gilt, die Schwingungsrichtung der Welle anzugeben, deren Brechungsindex man berechnet hat.

Verwendet man ein Prisma, in dem die Halbierungsebene des Prismenwinkels einer Hauptschnittebene parallel geht, so stehen in der Minimalablenkungsstellung die im Prisma sich fortpflanzenden Wellennormalen senkrecht zu diesem Hauptschnitt (Fig. 418). Die eine Welle schwingt somit parallel zu dem einen, die andere parallel zum zweiten Hauptbrechungsindex der Hauptschnittebene (s. Seite 223).

Für beide Wellen fallen Wellennormale und Strahlenrichtung zusammen (s. Seite 222), aus dem Strahlengang lassen sich somit direkt die beiden Hauptbrechungsindizes der Halbierungsebene bestimmen. Den dritten findet man mittels eines zweiten Prismas, dessen Halbierungsebene des brechenden Winkels einem andern Hauptschnitt parallel geht. Schneidet man die eine Prismenfläche parallel einem Hauptschnitt und läßt Licht senkrecht dazu auffallen (Fig. 419), so lassen sich die zwei in der ausgezeichneten Prismenebene liegenden Hauptbrechungsindizes ebenfalls bestimmen.

Ist die Halbierungsebene nicht Hauptschnittebene, verläuft aber die brechende Kante parallel einem Hauptbrechungsindex, so läßt dieser sich nach der gleichen Methode bestimmen. Welcher von beiden abgelenkten Strahlen der Schwingungsrichtung entspricht, wird durch das Nicol entschieden. Der andere Strahl besitzt dann eine Wellennormalenrichtung, die von der Strahlenrichtung irgendwie abweicht. Da das Brechungsgesetz für die Wellennormalenrichtung gilt, läßt sich aus dem Strahlengang dieser Welle

der zugehörige Brechungsindex nicht ohne weiteres bestimmen. Man benutzt dann am besten zur Bestimmung aller drei Größen n_α, n_β, n_γ drei Prismen, deren Kanten den verschiedenen Hauptbrechungsindizes parallel sind.

Mit dem Totalreflektometer lassen sich an einer einzigen Platte alle drei Brechungsindizes bestimmen, zugleich wird die Platte in bezug auf die Indikatrix orientiert. Die einfachsten Verhältnisse bietet eine Platte parallel einer optischen Hauptschnittebene, wenn gleichzeitig die Einfallsebene des Lichtes parallel einem zweiten Hauptschnitt gewählt wird. Beide Strahlen schwingen dann in Richtung zweier Hauptbrechungsindizes, die sich einzeln aus den Ablenkungswinkeln (den Schattengrenzen) wie in kubischen Kristallen bestimmen lassen. Die Untersuchung mit dem Nicol liefert die Schwingungsrichtungen. Dreht man die Platte um 90°, so erhält man zwei neue Zahlen. Ein Hauptbrechungsindex wird zweimal bestimmt. Etwas komplizierter ist die Bestimmung an einer beliebig und unbekannt orientierten Platte. Man muß die Platte drehen und stets die beiden Schattengrenzen aufsuchen, bis man den größten und den kleinsten Wert für ein berechnetes n_γ' und n_α' bekommt. Während den Zwischenwerten keine reelle Bedeutung zukommt, geben die extremen Werte direkt n_α und n_γ. n_β steht auf beiden senkrecht.

Die Spezialisierung für optisch einachsige Kristalle braucht wohl nicht näher erläutert zu werden.

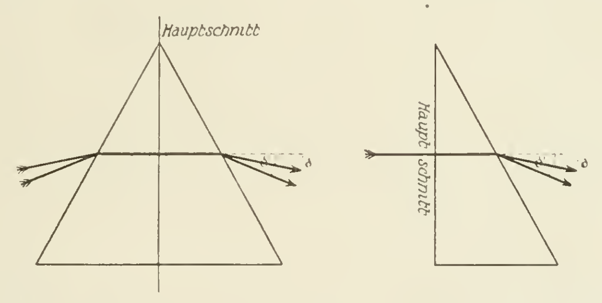


Fig. 418 und 419. Bestimmung der Hauptbrechungsindizes eines doppelbrechenden Minerals nach der Minimalablenkungsmethode.

Bei der Bestimmung der einzelnen Hauptbrechungsindizes nach der Immersionsmethode unter dem Mikroskop (*Becke*sche Linie Seite 216) muß man das Nicol vor dem Kristallplättchen in den Strahlengang einschalten. Ist die möglichst dünne Kristallplatte parallel einem optischen Hauptschnitt geschnitten und sind die Schwingungsrichtungen in der Platte bekannt (Bestimmung siehe im folgenden Abschnitt), so lassen sich die in der Platte liegenden Hauptbrechungsindizes angenähert durch Vergleich mit verschiedenen Einbettungsflüssigkeiten finden.

Man stellt eine Schwingungsrichtung der Platte parallel der des Nicols. Dann wird das ganze Relief durch den Unterschied der Wellengeschwindigkeit, die in dieser Richtung schwingt, gegenüber der Lichtgeschwindigkeit im Medium bestimmt.

Eine Drehung um 90° gestattet den Vergleich des anderen Brechungsindexes mit dem umgebenden Medium. Diese Methode der angenäherten Bestimmung, oder besser des Vergleiches, spielt eine große Rolle bei der Untersuchung von Gesteinsdünnschliffen. Man kann in bestimmten Richtungen die Brechungsindizes verschiedener aneinander grenzender Mineralien miteinander vergleichen, das heißt angeben, welcher der höhere,

welcher der niedrigere ist. Man sucht Stellen auf, wo die Schwingungsrichtungen der Platten von zwei angrenzenden Mineralien einander angenähert parallel sind. Stimmen gleichzeitig noch die Richtungen in bezug auf die Geschwindigkeiten (rascher || rascher, langsamer || langsamer) überein, so nennt man die Stellung **Parallelstellung**.

Geht der Richtung der rascheren Welle die Richtung der langsameren Welle im zweiten Kristall parallel, so heißt die Stellung **Kreuzstellung**. (Bestimmung der Schwingungsrichtungen und der relativen Geschwindigkeiten siehe Seite 251 des folgenden Abschnittes.)

Dann läßt sich in der Parallelstellung bestimmen, ob die raschere Welle des einen Kristalles höheren oder niedrigeren Brechungsindex besitzt als die raschere Welle im anderen Kristall, das gleiche außerdem für die langsameren Wellen. Man stellt die Schwingungsrichtungen parallel der Nicolschwingungsrichtung und verfolgt beim Heben oder Senken des Mikroskoptubus die *Becke*sche Linie (siehe Seite 216). In der Kreuzstellung ist ein Vergleich der Brechungsindizes der relativ verschieden sich fortpflanzenden Wellen möglich. (Raschere Welle in einem Kristall zur langsameren Welle im andern Kristall und umgekehrt.)

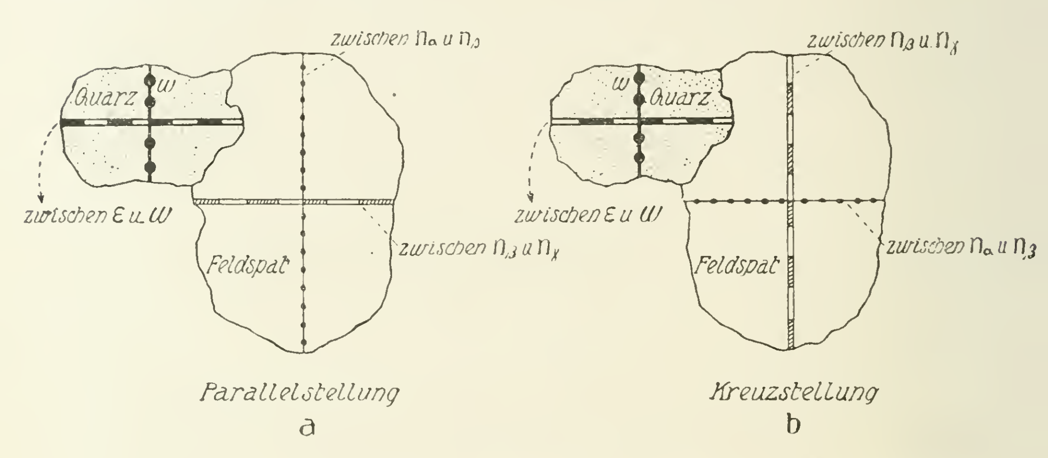


Fig. 420. Kreuz- und Parallelstellung zweier aneinander grenzender Mineralschnitte.

Besonders zur Bestimmung der Feldspäte leistet diese ebenfalls von *Becke* ausgearbeitete Methode große Dienste. Die reinen Alkalifeldspäte ($[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$ Orthoklas, Sanidin, Mikroklin und $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na}$ Albit) besitzen niedrigere Brechungsindizes als das gewöhnliche Einbettungsmaterial Canadabalsam ($n = 1{,}54$—$1{,}545$) oder der neuerdings verwendete Kollolith ($n = 1{,}535$). Die Plagioklase sind Mischkristalle von Albit und Anorthit $\left([SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca}\right)$. Mit steigendem Anorthitgehalt werden die Brechungsindizes stetig größer. Zu jedem Mischungsverhältnis gehören ganz bestimmte Brechungsindizes.

Nun befindet sich in den Gesteinen, die Plagioklase enthalten, häufig noch leicht erkennbarer Quarz, dessen $\varepsilon = 1{,}553$ und dessen $\omega = 1{,}544$ ist. Die Brechungsindizes von Quarz liegen teils höher, teils niedriger als die Brechungsindizes der Plagioklase. Hat man nun einmal die Beziehungen festgestellt, so läßt sich umgekehrt aus dem Verhalten der Brechungsindizes von Quarz zu Plagioklas angeben, welche Mischungsverhältnisse für die Feldspate in Frage kommen. Man hat dann für Feldspate drei Bezugsgrößen: ε und ω von Quarz und $n = 1{,}54$ von Canadabalsam (oder $n = 1{,}5354$ von Kollolith). Fig. 421 stellt das Diagramm dar.

Die drei nach rechts aufsteigenden Kurven zeigen die Abhängigkeit der Hauptbrechungsindizes der Plagioklase vom Anorthitgehalt. Die Abszisse gibt den Gehalt von Anorthit im Plagioklas in Molekularprozenten an.

Die Brechungsindizes von Kollolith, Canadabalsam und Quarz sind als horizontale Linie eingetragen. Oben findet sich die Einzelbezeichnung der verschiedenen Plagioklasmischungsintervalle. Man nennt nämlich Plagioklase mit nur etwa 15 % Anorthit immer noch Albite oder Albitoligoklase, von 15—25 % Oligoklase, von 25—50 % Andesine, von 50—70 % Labradorite, von 70—85 % Bytownite, von 85—100 % Anorthite.

Aus dem Diagramm geht hervor, daß für Plagioklase mit weniger als 49 % Anorthit n_α < ist als ε von Quarz, für Plagioklase mit einem Anorthitgehalt von maximal 31 % sind n_α, n_β, n_γ < als ε von Quarz usw. Alle aus dem Diagramm ersicht-

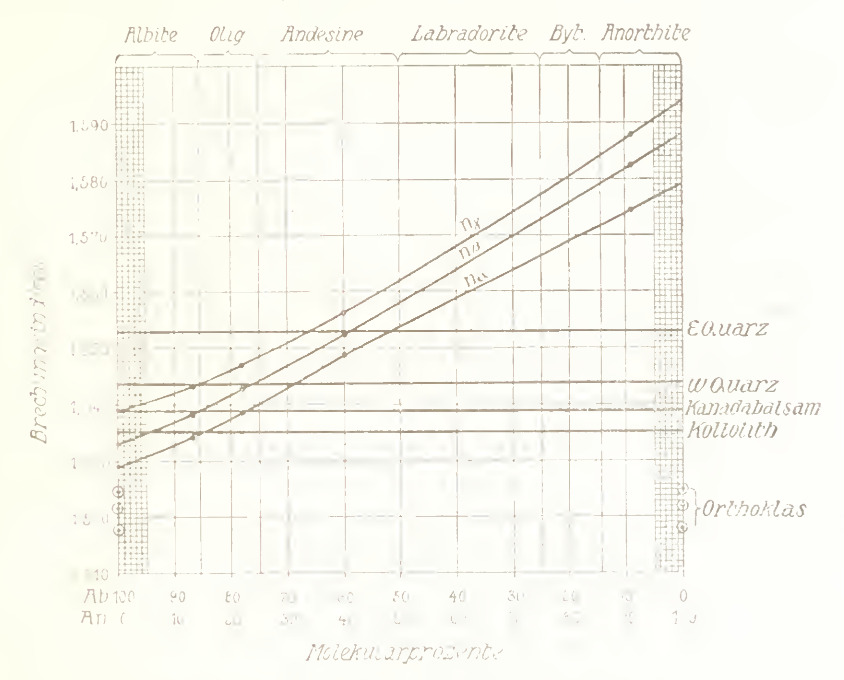


Fig. 421. Abhängigkeit der Brechungsindizes der Feldspäte von der chemischen Zusammensetzung. Vergleich mit Brechungsindizes anderer Stoffe. (Nach *P. Iddings*.)

lichen Einzelbeziehungen dieser Art gestatten einen weitgehenden Vergleich und eine ungefähre Bestimmung des Anorthitgehaltes von Plagioklasen bis zu 50 % Anorthit, sofern Quarz in Parallel- oder Kreuzstellung vorhanden ist. Allerdings werden in Gesteinsdünnschliffen die Mineralien selten in optischen Hauptebenen, sondern meist beliebig geschnitten sein. Der rascheren Welle entspricht dann irgend ein Wert zwischen n_β und n_α, der langsameren zwischen n_β und n_γ, ε' von Quarz hat einen Wert zwischen ε und ω. Was man dann in Parallel- und Kreuzstellung vergleichen kann, geht aus den Figuren 420 a, b und Fig. 421 hervor. Immerhin gestattet die später zu erwähnende Untersuchung der Interferenzbilder oft eine genauere Angabe.

Wright hat gefunden, daß unter gewissen Vorsichtsmaßregeln mit Hilfe der Immersionsmethode Hauptbrechungsindizes mit einer Genauigkeit von ± 0,001 bestimmt werden können. (Der Schnitt muß parallel einer optischen Hauptebene liegen, die

Grenze muß ziemlich genau senkrecht dazu verlaufen, der Brechungsindex der Flüssigkeit wird direkt am Totalreflektometer bestimmt.)

Ein einziges Nicol braucht man schließlich auch zur Bestimmung des Pleochroismus der absorbierenden Mineralien. Hat man für eine Platte parallel einem optischen Hauptschnitt die Hauptschwingungsrichtungen bestimmt und läßt man nun polarisiertes weißes Licht von einer dieser Schwingungsrichtungen auffallen, so geht es nur (s. Seite 241) als Welle dieser Schwingungsrichtung durch die Platte. Die wahrnehmbare Farbe ist dann das Resultat der verschiedenen Absorptionsfähigkeit für verschiedene λ. Es ist die Farbe des Minerals für den betreffenden Hauptbrechungsindex. Dreht man bei gleichbleibender Schwingungsrichtung des Nicols die Platte um 90^0, so erhält man die Farbe des zweiten in der Hauptebene liegenden Hauptbrechungsindexes. Eine

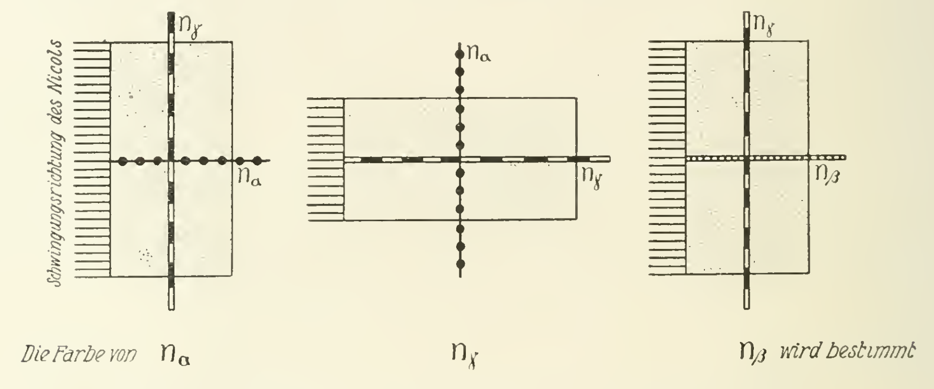


Fig. 422. Bestimmung des Pleochroismus in den drei Hauptschnitten eines zweiachsigen Kristalles.

Platte parallel einem anderen Hauptschnitt liefert die Farbe für den dritten Hauptbrechungsindex (Fig. 422).

Ist die Platte beliebig geschnitten, so kann man den Pleochroismus der Plattenschwingungsrichtungen bestimmen. Der größere Brechungsindex liegt zwischen n_β und n_γ, der kleinere zwischen n_β und n_α. Die Farben haben Werte zwischen den Farben der drei Hauptbrechungsindizes. In monoklinen und triklinen Kristallen kann man übrigens, der Dispersion der Hauptellipsoidachsen entsprechend, maximale und minimale Absorptionsrichtungen finden, die mit den Hauptschwingungsrichtungen nicht zusammenfallen *(Laspeyres, Ramsey, Backlund)*.

Alle auf diese Weise erhaltenen Farben zeigen je nach der Plattendicke verschiedenen Sättigungsgrad. Manchmal ist der wesentliche Unterschied der Hauptfarben der schwächerer oder stärkerer, ähnlich verlaufender Absorption, so daß die eine Farbe eine helle Nuance der anderen ist. Man kann dann, wie beim Turmalin, sagen, daß beispielsweise die Absorptionsfähigkeit von ω größer als die von ε ist, und schreibt das: Absorption $\omega > \varepsilon$.

Besondere Dichroskope zur Bestimmung zweier Farben senkrecht aufeinanderstehender Schwingungsrichtungen haben *Haidinger* und *Lang* konstruiert. Jetzt verbindet man gewöhnlich die Untersuchung mit der mikroskopischen und schaltet dann das Nicol in den Strahlengang vor der Mineralplatte ein, genau wie bei der Bestimmung der Einzelbrechungsindizes mittels der Immersionsmethode.

Wir müssen nun den Versuch: gewöhnliches Licht geht durch eine optisch anisotrope Kristallplatte und nachher durch ein Nicol (s. S. 241), etwas näher betrachten.

Wir nennen die Schwingungsrichtungen in der Platte n_α' und n_γ'; die erste entspricht der rascheren, die zweite der langsameren Welle. Dadurch, daß die Wellen sich im Kristall verschieden rasch fortpflanzen, erlangen sie beim Austritt einen Gangunterschied oder eine Phasendifferenz.

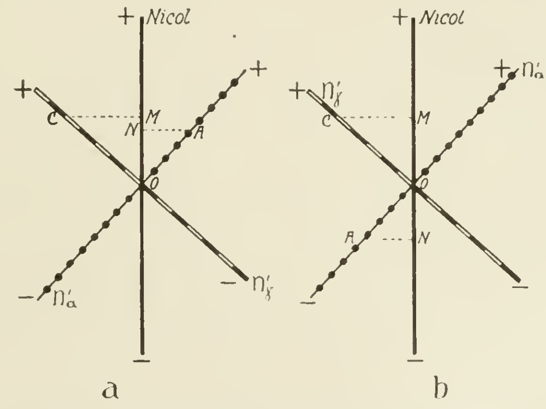


Fig. 423. Zerlegung von polarisiertem Licht in Komponenten beim Durchgang durch Kristallplatten.

Es wird klar sein, daß, senkrecht auffallendes Licht vorausgesetzt, die Größe dieses Gangunterschiedes proportional der Dicke der Platte und proportional dem Geschwindigkeitsunterschied $\frac{1}{n_\alpha'} - \frac{1}{n_\gamma'}$ (das heißt proportional $n_\gamma' - n_\alpha'$) ist.

Die beiden Wellen, die also einen gewissen Gangunterschied aufweisen, der sich nach dem Austritt aus der Platte beim Durchgang durch Luft weder vergrößert noch verkleinert[1]), werden nun durch das Nicol auf gleiche Schwingungsrichtung gebracht. Jetzt müssen sie miteinander interferieren gemäß den auf Seite 207 erläuterten Prinzipien. Es seien in einem bestimmten Zeitmoment die Elongationen durch die Strecken OA und OC gegeben (Fig. 423a), die wir beide im gleichen Sinne bezeichnen wollen (+). Nach Zurückführung auf die Nicolschwingung

[1]) In Wirklichkeit setzen sie sich zu einer elliptischen Schwingung zusammen, die aber formal jederzeit in ihre Einzelkomponenten aufgelöst werden kann.

ist dann die von n_α' herrührende Elongation durch $ON = OA \cos \delta$, die von n_γ' herrührende Elongation durch $OM = OC \sin \delta$ gegeben. Beide auch jetzt im gleichen Sinne erfolgenden Bewegungen addieren sich.

Erfolgt die eine Schwingung in diesem Zeitmoment im entgegengesetzten Sinne (OA Fig. 423b), so sind, auch auf gleiche Schwingungsrichtung gebracht, die Elongationen entgegengesetzt. Die eine Elongationsbewegung muß von der andern subtrahiert werden, es tritt Schwächung ein, die zur vollständigen Kompensation wird, wenn beide Elongationen entgegengesetzt gleich groß sind. Ähnliche Überlegungen gelten für die Gesamtamplitude der beiden Schwingungen (siehe Gleichung auf Seite 207). Man würde somit bei der Verwendung einer keilförmig geschnittenen Platte (veränderliches d) erwarten, daß der Dicke entsprechend bald Schwächung, bald Stärkung der Lichtintensität durch Interferenz zustande kommt.

Von alledem ist, wenn gewöhnliches homogenes Licht auf den Kristall auffällt, nichts wahrzunehmen. Eine Untersuchung, warum das nicht geschieht, wird uns zeigen, in welcher Weise die Versuchsanordnung zu modifizieren ist, um Interferenzerscheinungen erkennen zu können. Die Einzelelongationen und die Amplitude der Schwingungen n_α' und n_γ' sind ihrerseits abhängig von dem Winkel, den die Schwingung der einfallenden Welle mit den Plattenschwingungsrichtungen bildet. Nehmen wir beispielsweise an, die einfallende Welle schwinge in n_γ', dann geht alles Licht als Schwingung n_γ' durch den Kristall, die zweite Schwingungsrichtung wird nicht benutzt, eine Interferenz kann infolgedessen nicht stattfinden. Ebensowenig entstehen zwei Wellen, wenn die einfallende Welle in Richtung n_α' schwingt. Schwingt anderseits die einfallende Welle in Richtung der Nicolschwingungsrichtung, so verteilen sich die Amplituden auf die Plattenschwingungsrichtung als Komponenten der Resultierenden. Bei der Zurückführung auf die Nicolschwingung findet für die Einzelelongationen, sofern sie im gleichen Sinne erfolgen, Addition statt. Interferenz als Verstärkung müßte auftreten. Ist anderseits die ursprüngliche Schwingungsrichtung senkrecht zur Nicolschwingung, so tritt unter sonst gleichen Umständen durch Interferenz Schwächung ein.

Nun können wir ja gewöhnliches Licht als Licht auffassen, dessen Schwingungsrichtung so rasch wechselt, daß in der Zeit, welche notwendig ist, um im Auge gesonderte Lichteindrücke wahrzunehmen, alle möglichen Schwingungsrichtungen zur Geltung kommen. Es wird im gegebenen Versuch daher innerhalb dieser Zeit bald keine Interferenz, bald Schwächung, bald Stärkung eintreten, der einzig wahrnehmbare Effekt ist unter allen Umständen eine mittlere Intensität.

Wollen wir die Einzelinterferenz beobachten, so müssen wir auf die Kristallplatte Licht von einer bestimmten unver-

änderlichen Schwingungsrichtung auffallen lassen, das heißt, wir müssen in den Strahlengang vor dem Eintritt in die Kristallplatte ebenfalls ein Nicol einschalten (*Arago, Fresnel*).

Welche Winkel die Schwingungsrichtungen der beiden Nicols miteinander bilden, ist an und für sich gleichgültig. Die Ergebnisse werden aber besonders einfach zu deuten sein, wenn wir gekreuzte Nicols verwenden, deren Schwingungsrichtungen 90° miteinander bilden. Wir können dann immer die dazwischenliegende Platte in eine Stellung drehen, daß die eine Plattenschwingungsrichtung mit der einen, die andere mit der zweiten Nicolschwingungsrichtung parallel verläuft. Derartigen Untersuchungen wollen wir uns nun zuwenden.

f) Untersuchungen mit gekreuzten Nicols. I. Paralleles Licht

α. Homogenes Licht. Die Versuchsanordnung sei die folgende:

Lichtquelle —→ Nicol —→ Kristallplatte —→ Nicol,

die beiden Nicols gekreuzt zueinander. Ein paralleles Strahlenbündel (paralleles Licht) falle senkrecht auf die Kristallplatte. Es werde nur Licht von einer Wellenlänge benutzt. Meistens werden die Untersuchungen unter dem Mikroskop ausgeführt. Das Mikroskop dient aber keinem andern Zweck, als dem der Vergrößerung. Wir brauchen den dadurch bedingten Strahlengang nicht zu berücksichtigen.

Wir nennen nun das erste Nicol, das polarisiertes Licht erzeugt, Polarisator, das zweite Nicol, das die Lichtbewegungen zu analysieren gestattet, Analysator.

Bereits Seite 242 ist erläutert worden, daß bei gekreuzten Nicols, ohne Zwischenschaltung einer Kristallplatte, das Gesichtsfeld dunkel bleibt. Die Schwingung, die aus dem ersten Nicol kommt, geht als Ganzes in die Schwingung des ordentlichen Strahles des Analysators über und wird hier eliminiert. Ist die Kristallplatte irgend ein Schnitt durch einen kubischen Kristall, oder steht sie senkrecht auf einer optischen Achse doppelbrechender Kristalle, so findet beim Durchgang des Lichtes keine Veränderung statt, das Gesichtsfeld bleibt dunkel.

Das letztere gilt streng für isotrope Kristalle und Platten senkrecht zur optischen Achse einachsiger Kristalle. Aus dem Fundamentalgesetz der Indikatrix leiten wir nur ab, daß, wenn eine Wellennormale in Richtung der optischen Achsen fortschreitet, die Schwingungsrichtung unbestimmt bleibt. Fallen nun, wie bei optisch einachsigen Kristallen, auch nach dem Brechungsgesetz die Strahlen in die Richtung der Wellennormalen, so ist der Effekt tatsächlich der, als ob ein Strahl mit ständig wechselnder Schwingungsrichtung (als gewöhnliches Licht) sich fortpflanzt. In optisch zweiachsigen Kristallen fallen aber für die in optischen Achsen gelegenen Wellennormalenrichtungen die Strahlenrichtungen nicht zusammen. Eine von *Hamilton* zuerst ausgeführte Untersuchung zeigt, daß unendlich viele Strahlen kegelförmig um die Wellennormalenrichtung gruppiert sind. Jedem Strahl kommt eine Schwingungsrichtung zu. Man nennt das die innere konische Refraktion.

Je kleiner der Achsenwinkel wird, umso enger wird der Kegel, und bei einachsigen Kristallen schrumpft er eben zur Geraden, das heißt zu einer Strahlenrichtung mit unendlich vielen Schwingungsrichtungen zusammen (Fig. 424).

Wegen dieser konischen Refraktion werden von Platten senkrecht zu einer optischen Achse zweiachsiger Kristalle von dem Analysator nur die Strahlen völlig ausgelöscht, die senkrecht zu ihm schwingen. Das Gesichtsfeld bleibt daher nicht völlig dunkel, sondern hellt sich etwas auf, ohne daß aber bei der Drehung der Platte ein Helligkeitswechsel erkennbar wird *(Kalkowsky)*.

Eine beliebig orientierte, zwischen zwei gekreuzte Nicols gebrachte Platte eines doppelbrechenden Kristalles wird, wenn die Schwingungsrichtungen nicht mit denen des Nicols übereinstimmen, das Gesichtsfeld im allgemeinen aufhellen. Es treten dann die bereits in der Fig. 423 erläuterten Erscheinungen auf.

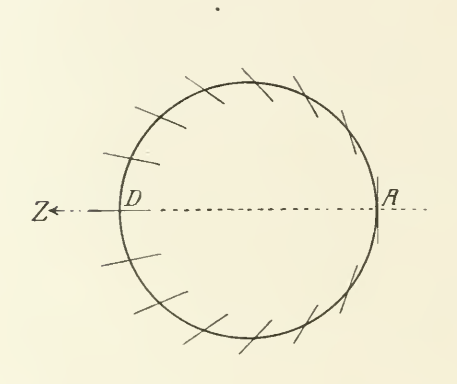


Fig. 424. Kreisschnitt durch den zu einer optischen Achse als Wellennormalenrichtung gehörenden Strahlenkegel mit eingezeichneten Schwingungsrichtungen.

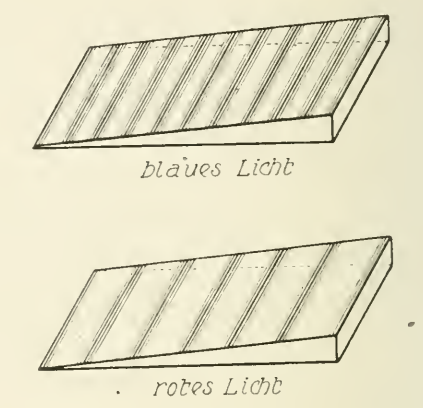


Fig. 425. Zwei Keile mit dunklen Interferenzstreifen für rotes und blaues Licht.

Die ursprüngliche polarisierte Schwingung zerlegt sich in zwei Komponenten, die in Richtung von n_γ' und n_α' der Platte durch diese hindurchgehen. Hierbei erhalten sie einen Gangunterschied, sie interferieren, wenn sie vom Analysator auf die gleiche Schwingungsrichtung gebracht werden. Dabei wird, wie die Figuren 426 zeigen, eine der ursprünglich gleich gerichteten Elongationen oder Amplituden negativ (in der Richtung umgekehrt). Das heißt, auch wenn die Wellen an sich keinen Gangunterschied besitzen, interferieren sie mit dem Gangunterschied $\frac{\lambda}{2}$. In dem Sonderfalle, wo $(n_\gamma' - n_\alpha')$ beziehungsweise d (die Plattendicke) gerade so gewählt sind, daß der ursprüngliche Gangunterschied eine gerade Anzahl von halben Wellenlängen beträgt, kompensieren sich daher beide Lichtstrahlen. Es findet wohl Interferenz statt, aber kompensatorische Interferenz. Ist anderseits der ursprüngliche Gangunterschied einer ungeraden Anzahl halber Wellenlängen gleich, so ist die

Intensität der durch Interferenz erzeugten Wellen ein Maximum. Ersetzen wir die Platte durch einen Keil, der also veränderliches d besitzt, so werden wir, wenn die Schneide des Keils einer Schwingungsrichtung parallel geht, ihr parallel abwechselnd helle und dunkle Streifen wahrnehmen. Die dunkelsten Stellen entsprechen Dicken, die zu einem Gangunterschied einer geraden Anzahl $\frac{\lambda}{2}$ führen, die hellsten Stellen Dicken, die einen Gangunterschied einer ungeraden Anzahl $\frac{\lambda}{2}$ besitzen (Fig. 425).

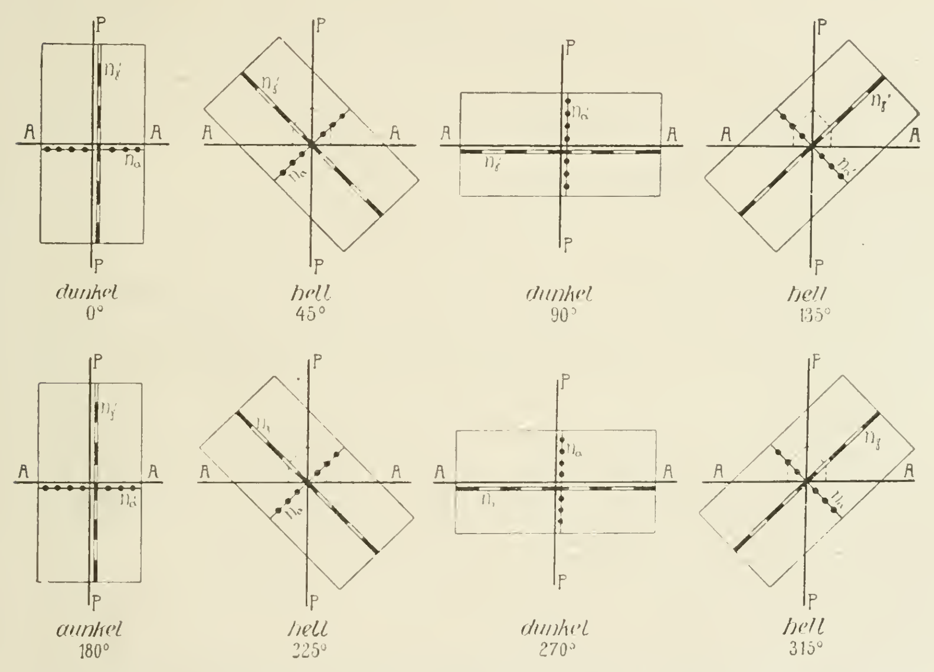


Fig. 426. Verhalten einer doppelbrechenden Kristallplatte unter gekreuzten Nicols beim Drehen. P — P = Polarisator, A — A Analysator.

Sind nun aber die Schwingungsrichtungen der Platte oder des Keiles parallel den Schwingungsrichtungen des Nicols, so wird beim Durchgang durch die Platte an der Schwingungsrichtung des Polarisators gar nichts geändert. Die zweite Plattenschwingungsrichtung wird überhaupt nicht benützt. Das Gesichtsfeld bleibt unter allen Umständen dunkel. Dreht man die Platte oder den Keil um 360° zwischen den beiden Nicols, so tritt viermal diese Dunkelstellung oder Auslöschung auf. Die Helligkeit in den Zwischenstellungen ist vom Drehwinkel abhängig und erreicht in den 45°-Stellungen ein Maximum (siehe Fig. 426).

Das Gesamtverhalten wird durch folgende Formel dargestellt:

$$J = J^0 \sin^2 2\delta \cdot \sin^2 \left[\pi \frac{d}{\lambda} (n_\gamma' - n_\alpha')\right].$$

J ist die resultierende, J^0 die ursprüngliche Intensität des Lichtes, δ ist der Winkel, den eine Plattenschwingungsrichtung mit dem Polarisator bildet. d ist die Plattendicke, λ die Wellenlänge, n_γ' und n_α' sind die Brechungsindizes der Platte.

Die Formel läßt uns nochmals alle Beziehungen überblicken.

Die beiden rechtsstehenden Sinusglieder veranschaulichen die beiden Änderungsmöglichkeiten. Ist einer der beiden Faktoren Null, so ist die resultierende Lichtintensität Null. Der erste Faktor wird Null, wenn $\delta = 0$ oder 90^0 ist, der zweite Faktor wird Null, wenn d $(n_\gamma' - n_\alpha')$ ein Vielfaches von λ, das heißt ein gerades Vielfaches von $\frac{\lambda}{2}$ ist. Bei konstantem ersten Faktor wird der zweite Faktor ein Maximum, wenn d $(n_\gamma' - n_\alpha')$ ein ungerades Vielfaches von $\frac{\lambda}{2}$ ist. Die Plattenstellung wird dann unverändert gelassen.

Bleibt der zweite Faktor konstant (gleiche Plattendicke, gleiche Platte), so wird der erste Faktor ein Maximum, wenn $\delta = 45^0$ oder 135^0 ist.

Man nimmt $n_\gamma' - n_\alpha'$ als Maß der Doppelbrechung der Platte. Eine Kristallplatte mit großer Differenz $n_\gamma' - n_\alpha'$ wird an sich stark, eine Kristallplatte mit kleiner Differenz $n_\gamma' - n_\alpha'$ wird an sich schwach doppelbrechend bezeichnet. Man überträgt diese Ausdrücke auf die Kristallart. Es gibt die Differenz der Hauptbrechungsindizes $(n_\gamma - n_\alpha)$ bezw. $(\varepsilon - \omega)$ oder $(\omega - \varepsilon)$ ein Maß für die Stärke der Doppelbrechung ab.

Die Schwingungsrichtungen in der Platte bezeichnet man als deren Auslöschungsrichtungen. Sie lassen sich nun sofort für irgend eine doppelbrechende Platte bestimmen, für die der zweite Faktor nicht gleich Null ist. Man stellt im Mikroskopokular ein Fadenkreuz den Nicolschwingungsrichtungen parallel und dreht den Objekttisch, der in 360^0 eingeteilt ist, mit der Kristallplatte, bis das Gesichtsfeld dunkel ist. Dann gehen die Auslöschungsrichtungen der Platte den Richtungen des Fadenkreuzes parallel. Man kann den Winkel, den die Auslöschungsrichtungen mit den Begrenzungselementen der Platte oder mit Spaltrissen bilden, messen, indem man die Objekttischstellung einer festen Marke gegenüber in der Dunkelstellung des Minerals abliest und nachher dreht, bis die Kanten oder Spaltrisse einem Faden des Fadenkreuzes parallel sind; dann liest man die Stellung wieder ab, die Differenz gibt den gesuchten Winkel. Derartige Messungen Begrenzungselementen gegenüber haben besonderen Wert, wenn diese natürlicher Art sind. Man nennt eine Auslöschung parallel solchen Kanten gerade. Symmetrisch wird die Auslöschung genannt, wenn die Auslöschungsrichtung den Winkel zweier gleichwertiger Kanten halbiert. Schief nennt man sie, wenn irgend ein beliebiger Winkel mit den Kanten gebildet wird. Die gleichen Bezeichnungen gelten Spaltrissen gegenüber. (Siehe Fig. 427; man beachte nun daraufhin die Figuren 379—412).

Da wir wissen, wie den kristallographischen Achsen gegenüber die Indikatrix in den einzelnen Kristallsystemen liegen kann, ist es möglich, über das Auftreten der einen oder anderen Auslöschungsart von vornherein etwas auszusagen.

1. In triklinen Kristallen werden wir allen Kanten gegenüber im allgemeinen schiefe Auslöschung vorfinden, da ja eine gesetzmäßige Beziehung zwischen Hauptbrechungsindizes und kristallographischen Achsen nicht besteht.

2. Auf allen Flächen parallel b eines monoklinen Kristalles verläuft die Auslöschungsrichtung parallel b und parallel einer in (010) gelegenen Kante, beiden gegenüber ist die Auslöschung also gerade. Auf allen übrigen Flächen ist sie schief. Auf zwei Flächen, die spiegelbildlich zu (010) stehen, ist die Schiefe der Auslöschung gleich groß.

Auf (010) gibt die Auslöschungsschiefe a und c gegenüber genau die Orientierung der in dieser Ebene gelegenen Hauptbrechungsindizes an.

3. In rhombischen Kristallen ist auf allen Flächen, die der Zone einer kristallographischen Achse angehören, die Auslöschung in bezug auf diese Achsenrichtung gerade.

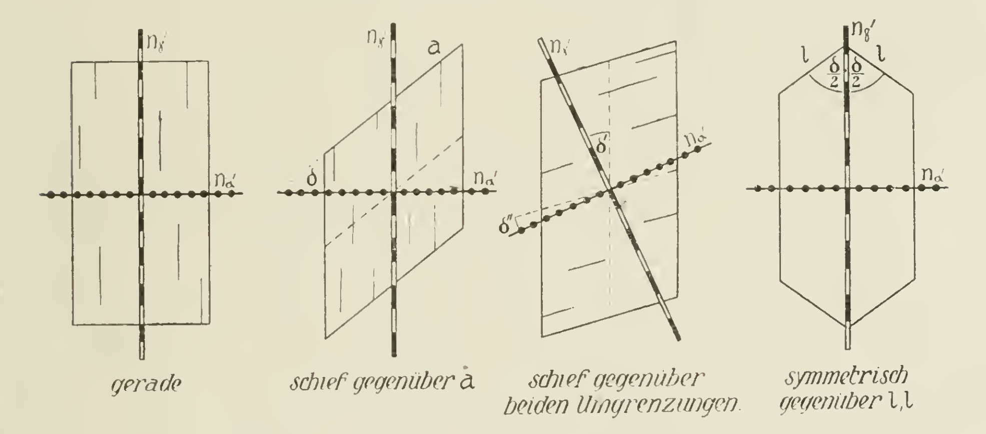


Fig. 427. Gerade, schiefe und symmetrische Auslöschung.

Symmetrisch würde sie Kanten gegenüber sein, die spiegelbildlich zu einer Koordinatenebene liegen.

4. Bei den wirteligen Kristallen zeigen alle Prismenflächen der c-Kante gegenüber gerade Auslöschung. Die einfachen Pyramidenflächen weisen gerade Auslöschung bezüglich der horizontalen Kante auf, während der Winkel der Pyramidenkanten von der zweiten Auslöschungsrichtung halbiert wird. Die Flächen der Rhomboeder zeigen den Kanten gegenüber symmetrische Auslöschung.

Für die Untersuchung monokliner und trikliner Kristalle ist auch die Kenntnis der Veränderung der Auslöschungsschiefe für beliebig gelegene Flächen einer Zone von Bedeutung. Bei Kenntnis der Lage der Hauptbrechungsindizes ist die Aufgabe rein mathematisch oder konstruktiv geometrisch lösbar. *Michel-Lévy*, *Cesàro*, *Ferro*, *Duparc*, *de Souza-Brendão*, *Berek* haben Formeln dafür entwickelt. Es kann sehr wohl sein, daß die Auslöschungsschiefen auf Flächen, die zwischen zwei Hauptebenen einer Zone liegen, größer sind als auf diesen.

Für den monoklinen, gewöhnlichen Pyroxen berechnen sich beispielsweise folgende Auslöschungsschiefen:

1. Zone (100)/(010) φ = Neigungswinkel der Fläche gegen (010)

δ = Auslöschungswinkel gegenüber c

φ =	0°	5°	10°	20°	30°	40°	45°	50°	60°
δ =	38° 44′	38° 41′	38° 31′	37° 50′	36° 38′	34° 47′	33° 33′	32° 3′	28° 1′
			70°	80°	85°	90°			
			21° 53′	12° 33′	6° 34′	0° 0′			

2. Zone (001)/(010) φ = Neigungswinkel der Flächen gegen (010)

δ = Auslöschungswinkel gegenüber a

φ =	0°	10°	20°	30°	40°	45°	50°	60°	67° 14′ 11″
δ =	22° 55′	23° 5′	23° 34′	24° 22	25° 27′	25° 5′	26° 45′	27° 59′	28° 24′ 13″
				70°	80°	90°			
				28° 19′	24° 24′	0° 0′.			

β. Weißes Licht. Wenn wir nun paralleles, weißes Licht senkrecht auf eine doppelbrechende Kristallplatte auffallen lassen, so bleiben zunächst alle die Auslöschungen und Auslöschungsrichtungen betreffenden Verhältnisse gleich wie bei homogenem Licht. Das Gesichtsfeld wird bei gekreuzten Nicols dunkel, wenn die Schwingungsrichtungen in der Kristallplatte mit denen der Nicols übereinstimmen. Diese Schwingungsrichtungen lassen sich daher genau gleich bestimmen, wie vorher. Es tritt ebenfalls (infolge der Interferenzerscheinungen) eine Aufhellung ein, sobald die Schwingungsrichtungen der Platte schief zu denen der Nicols stehen. Es ist jetzt aber nicht mehr ein bloßer Wechsel von hell und dunkel wahrnehmbar, die Aufhellung ist mit einem von der Größe der Doppelbrechung abhängigen Farbenton verbunden. Das Licht, das ins Auge gelangt, kann also nicht mehr weißes Licht sein. Die auftretenden Farben, welche die Kristallplatte gefärbt erscheinen lassen, werden ihrer Entstehung nach Interferenzfarben genannt.

Bedingt sind die Interferenzfarben durch folgende Erscheinungen.

Wir wissen, daß weißes Licht alle möglichen Wellenlängen vom äußersten Violett bis zum äußersten Rot enthält, und daß die Brechungsindizes von den λ-Werten abhängig sind. Nun ist bei gegebener Dicke der Gangunterschied proportional $n_\gamma' - n_\alpha'$, wenn n_γ' und n_α' die Brechungsindizes für die Schwingungsrichtungen der Platte sind. Auch dieser Wert $n_\gamma' - n_\alpha'$ ist natürlich von λ abhängig.

Nach *de Lépinay* zeigen beispielsweise Quarzplatten, parallel der optischen Achse geschnitten (also mit n_ε und n_ω als Brechungsindizes), folgende Abhängigkeitsbeziehungen.

λ in 10^{-8} cm	$n_\varepsilon - n_\omega$ bezw. $\varepsilon - \omega$	$\frac{\lambda}{\varepsilon - \omega}$ in 10^{-8} cm	λ in 10^{-8} cm	$n_\varepsilon - n_\omega$ bezw. $\varepsilon - \omega$	$\frac{\lambda}{\varepsilon - \omega}$ in 10^{-8} cm
4000	0,0095454	419040	5200	0,0092097	564620
4200	0,0094706	443480	5400	0,0091731	588680
4400	0,0094049	467480	5600	0,0091403	612700
4600	0,0093471	492160	5800	0,0091108	636620
4800	0,0092958	516400	6000	0,0090839	660500
5000	0,0092503	540540	6200	0,0090595	684360

Die verschiedenen Wellenlängen interferieren somit nach dem Durchgang durch die Kristallplatte mit verschiedenem Gangunterschied. Findet für ein λ Interferenz zur Dunkelheit statt (Gangunterschied eine gerade Anzahl von $\frac{\lambda}{2}$), so gilt dies nicht für Licht anderer Wellenlängen. Ist beispielsweise die Doppelbrechung und Dicke der Platte eine derartige, daß die Intensität für rotes Licht durch Interferenz Null wird, gelangen aber die andern Lichtarten mit merklicher, teils maximaler Intensität ins Auge, so erscheint die Platte in der Mischfarbe dieser Lichtarten, also frei von der roten Beimengung.

Wir können offenbar, wenn n_γ' und n_α' (im Falle der Quarzplatte parallel zur optischen Achse n_ε und n_ω) bekannt sind, für jedes λ die Dicke ausrechnen, bei der für dieses λ Interferenz zur Dunkelheit eintritt. (Gangunterschied = gerade Anzahl von $\frac{\lambda}{2}$.)

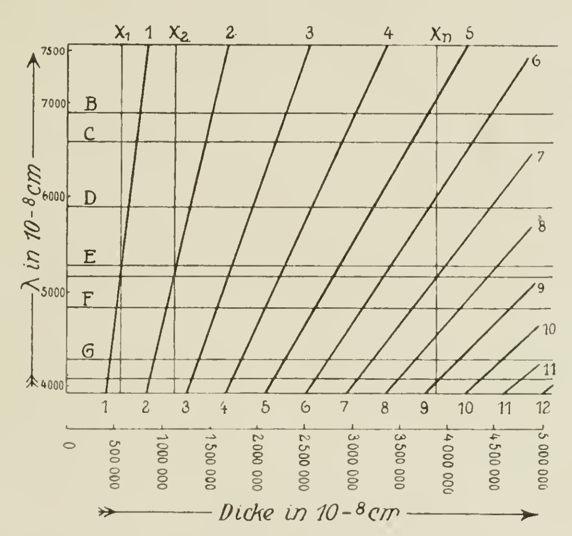


Fig. 428. Verhalten von Quarzplatten parallel c (bezw. eines Quarzkeiles mit einer Eintrittsfläche, die der optischen Achse parallel ist) in weißem Licht unter gekreuzten Nicols. Spektrale Zerlegung der Interferenzfarben. (Nach *Liebisch* und *Wenzel.*)

Die Dicke d, bei der zuerst Dunkelheit für dieses λ eintritt, entspricht dem Gangunterschied $\frac{2\lambda}{2}$. Da der Gangunterschied $\Gamma = d\,(n_\gamma' - n_\alpha')$ ist, wird $d_1 = \frac{2\lambda}{2(n_\gamma' - n_\alpha')} = \frac{\lambda}{n_\gamma' - n_\alpha'}$ oder im Falle der oben erwähnten Quarzplatte $d_1 = \frac{\lambda}{n_\varepsilon - n_\omega}$. Dabei beziehen sich, wie selbstverständlich, die Brechungsindizes auf das zugehörige λ. Nun werden (wir wollen bei der Erläuterung beim Beispiel der Quarzplatte bleiben), wie aus der Tabelle hervorgeht, mit steigendem λ die Werte $d_1 = \frac{\lambda}{n_\varepsilon - n_\omega}$ immer größer. Das heißt, es findet die erste Interferenz zur Dunkelheit für violettes Licht bei weit geringerer Dicke als für rotes Licht statt. Gleiches gilt natürlich auch für die Dicken der 2., 3., 4. usw. Auslöschungsinterferenzen, die man als 2., 3., 4. usw. Ordnung bezeichnet. (Siehe auch die Figuren 425.)

Tragen wir die der Dunkelheit entsprechenden Dicken in Abhängigkeit von λ in einem Diagramm auf, so erhalten wir für Quarzplatten obenstehende Figur (nach *Liebisch* und *Wenzel*) (Fig. 428).

Die Buchstaben G F E D C B usw. auf der λ-Achse entsprechen den als Fraunhofersche Linien bekannten Einzelspektren. Die kräftigen, schräg aufwärts verlaufenden Geraden 1—1, 2—2, 3—3 usw. verbinden die zu jedem λ gehörigen Dicken der Auslöschungen 1., 2., 3. Ordnung. Untersuchen wir nun beispielsweise in der 45°-Stellung die Quarzplatte von der Dicke X_1 unter gekreuzten Nicols.

Dann tritt für einen in der Nähe der E-Linie liegenden Farbenton (grünes Licht) vollkommene Auslöschung ein. Mit der stärksten Intensität interferieren rote Lichtarten, da die Intensität mitten zwischen zwei Dunkelstellen (oder Dunkelstelle und Dicke Null) ein Maximum ist. Die ins Auge gelangende Mischfarbe ist ein von Grün befreites Gemisch mit vorwiegendem Rot, es ist das sogenannte Rot 1. Ordnung. Ist die Dicke X_2, so sind die Verhältnisse ganz analog, wieder löscht das entsprechende Grün aus, da aber die Linien der Auslöschung nach oben divergieren, sind die Mischverhältnisse der Intensitäten aller übrigen Farben etwas andere. (Für $\lambda = 7500 \cdot 10^{-8}$ cm ist beispielsweise die Dicke jetzt ziemlich genau mit dem Helligkeitsmaximum zusammenfallend, da die X_2-Ordinate dort mitten zwischen zwei Dunkelwerten durchsticht, die Gangdifferenz also eine ungerade Anzahl von $\frac{\lambda}{2}$ ausmacht.) Es entsteht wieder eine rote Mischfarbe, die als Rot 2. Ordnung einen etwas helleren Purpurton besitzt. Wählen wir die Dicke der Platte noch größer, so werden bald bei ein und derselben Dicke gleichzeitig für mehrere λ-Werte Auslöschungen in verschiedener Ordnung stattfinden. Dem ins Auge fallenden Licht fehlen dann mehrere Farbentöne, während eng benachbarte mit voller Intensität zur Geltung kommen. Die Farben werden blasser und weißlicher, sind bei ganz großer Dicke (beziehungsweise Doppelbrechung) nur durch leichte Töne von weiß selbst zu unterscheiden (Interferenzweiß).

Zu jeder Dicke bei gegebenem $n_\gamma' - n_\alpha'$, beziehungsweise zu jedem $n_\gamma' - n_\alpha'$ bei gegebener Dicke gehören daher ganz bestimmte Interferenzfarben. Ähnliche Farbentöne wiederholen sich in gewissem Rhythmus, man nennt sie Interferenzfarben 1., 2., 3., 4. usw. Ordnung. Am Anfang, bei geringer Doppelbrechung beziehungsweise geringer Dicke, nimmt (der kürzeren Wellenlänge, also auch der kleinen $\frac{\lambda}{2}$ wegen) die Intensität der blauen und violetten Strahlen rascher zu als die der roten. Es entsteht ein Grau, dem Blau beigemischt ist. Es geht mit zunehmender Plattendicke in Gelb, Orange und schließlich bei der Dicke X_1 (für Quarz) in Rot 1. Ordnung über. Damit erreicht die 1. Ordnung der Interferenzfarben ihren Abschluß. Es treten nun bei zunehmender Dicke nacheinander auf Violett, Indigo, Himmelblau, Hellgrün, Gelb, Orange, Rot 2. Ordnung. Damit erreicht die 2. Ordnung ihren Abschluß usw. Nimmt man an Stelle einer Quarzplatte einen Quarzkeil mit der Eintrittsfläche ∥ zur c-Achse, so läßt sich die ganze Farbenfolge von erster Ordnung zu den Ordnungen des Interferenzweiß beobachten[1]).

Die Interferenzfarbe ist ganz allgemein vom Gangunterschied $\Gamma = d\,(n_\gamma' - n_\alpha')$ abhängig. Vernachlässigen wir die relativ geringfügige Abhängigkeit des Wertes $(n_\gamma' - n_\alpha')$ von λ, so können wir für ein mittleres λ den Gangunterschied der beiden bei senkrechter Inzidenz in einer Platte entstandenen Wellen bei bekannten d und bekannten $n_\gamma' - n_\alpha'$ ausrechnen. Jedem Gangunterschied läßt sich anderseits eine Interferenzfarbe zuordnen. Es besteht somit zwischen den drei Größen

[1]) Anomale Interferenzfarben stellen sich bei stark selektiver Absorption ein und bei starker Abhängigkeit einer an sich schwachen Doppelbrechung von λ. Es ist dann möglich, daß für ein λ der Kristall isotrop erscheint, für ein anderes λ positiv doppelbrechend, für ein drittes negativ doppelbrechend (Vesuvian, Melilith, gewisse Chlorite usw.).

Plattendicke, $n_\gamma' - n_\alpha'$ (Doppelbrechung) und Interferenzfarbe eine eindeutige Beziehung. Aus zweien von ihnen ist die dritte berechenbar. Je stärker die Doppelbrechung bei gleicher Plattendicke ist, umso höher ist die Interferenzfarbe (höher in der Richtung nach höheren Ordnungen hin). Eine bestimmte Interferenzfarbe tritt bei umso geringerer Plattendicke auf, je größer die Doppelbrechung ist.

Diese Beziehungen kommen in der von *Michel-Lévy* (siehe auch *Beckenkamp*, Leitfaden der Kristallographie) gegebenen Darstellung (Fig. 429) schön zur Geltung. Es ist in der Figur die Änderung des Interferenzfarbentones mit dem Gangunterschied vermerkt. Außerdem kann der Gangunterschied als Funktion der Doppelbrechung und der Plattendicke abgelesen werden. Jeder vom Nullpunkt ausgehende Strahl entspricht einer bestimmten Doppelbrechung, deren Wert am Rande hingeschrieben ist. Kennt man die Plattendicke und die Doppelbrechung, so gibt der Schnittpunkt der schräg verlaufenden Linie für die Doppelbrechung mit der horizontalen (der zugehörigen Plattendicke) die Größe des Gangunterschiedes und die Art der auftretenden Interferenzfarbe an.

Umgekehrt lassen sich aus Interferenzfarbe und bekannter Dicke die Doppelbrechung, oder aus Interferenzfarbe und bekannter Doppelbrechung die Plattendicke angenähert berechnen. In der Verlängerung der Strahlen sind einige wichtigere Mineralien hingeschrieben, deren maximale Doppelbrechung (also $n_\gamma - n_\alpha$) mit der der Strahlen (beziehungsweise nicht gezeichneten Zwischenstrahlen) übereinstimmt. Denkt man sich von einem Gestein einen Dünnschliff von 0,02 mm Dicke hergestellt, so können beispielsweise in den günstigen Schnittlagen (senkrecht zu n_β) Pennin, Vesuvian, Leucit lavendelgraue, Apatit, Zoisit, Orthoklas, Quarz graublaue, Albit, Staurolith, Andalusit, Hypersthen weißliche bis strohgelbe, Wollastonit lebhaft gelbe, gemeine Hornblende und Augit rötlich orangene Farbentöne 1. Ordnung aufweisen. Zugleich würden Diopsid indigoblaue, Olivin grünlichblaue, Muskowit gelblichgrüne Interferenzfarben 2. Ordnung zeigen, Indigoblau 3. Ordnung käme etwa schwarzem Biotit zu, Bläulichgrün 4. Ordnung dem Zinnstein || der c-Achse. Farben höherer als 5. Ordnung (Interferenzweiß) gehören den rhomboedrisch holoedrischen Mineralien Calcit, Dolomit, Magnesit, Siderit, Hämatit, sowie dem tetragonal holoedrischen Rutil an bei Schnittlagen || der c-Achse. Es wird so verständlich, daß die Herstellung von Gesteinsdünnschliffen und die Untersuchung im Polarisationsmikroskop ein wertvolles diagnostisches Mittel darstellt. Bereits die Betrachtung der Interferenzfarben gibt über die Doppelbrechung der Mineralschnitte Aufschluß und gestattet Rückschlüsse auf die Natur des Minerals.

Das Auftreten der Interferenzfarben ermöglicht nun in einfacher Weise die Bestimmung, welche von den zwei Hauptschwingungsrichtungen einer Platte der rascheren, welche der langsameren Welle entspricht. Nachdem man die Auslöschungsrichtungen, d. h. die Schwingungsrichtungen bestimmt hat, dreht man die Kristallplatte in die 45°-Stellung. Es tritt dann die Interferenzfarbe in größter Helligkeit auf. Nun schiebt man, ebenfalls in der 45°-Stellung, darüber ein Kristallblättchen von bekannter Orientierung, beispielsweise so, daß in diesem Blättchen die Schwingungsrichtung der rascheren Welle (n_α) durch die negativen Quadranten geht (siehe Fig. 430).

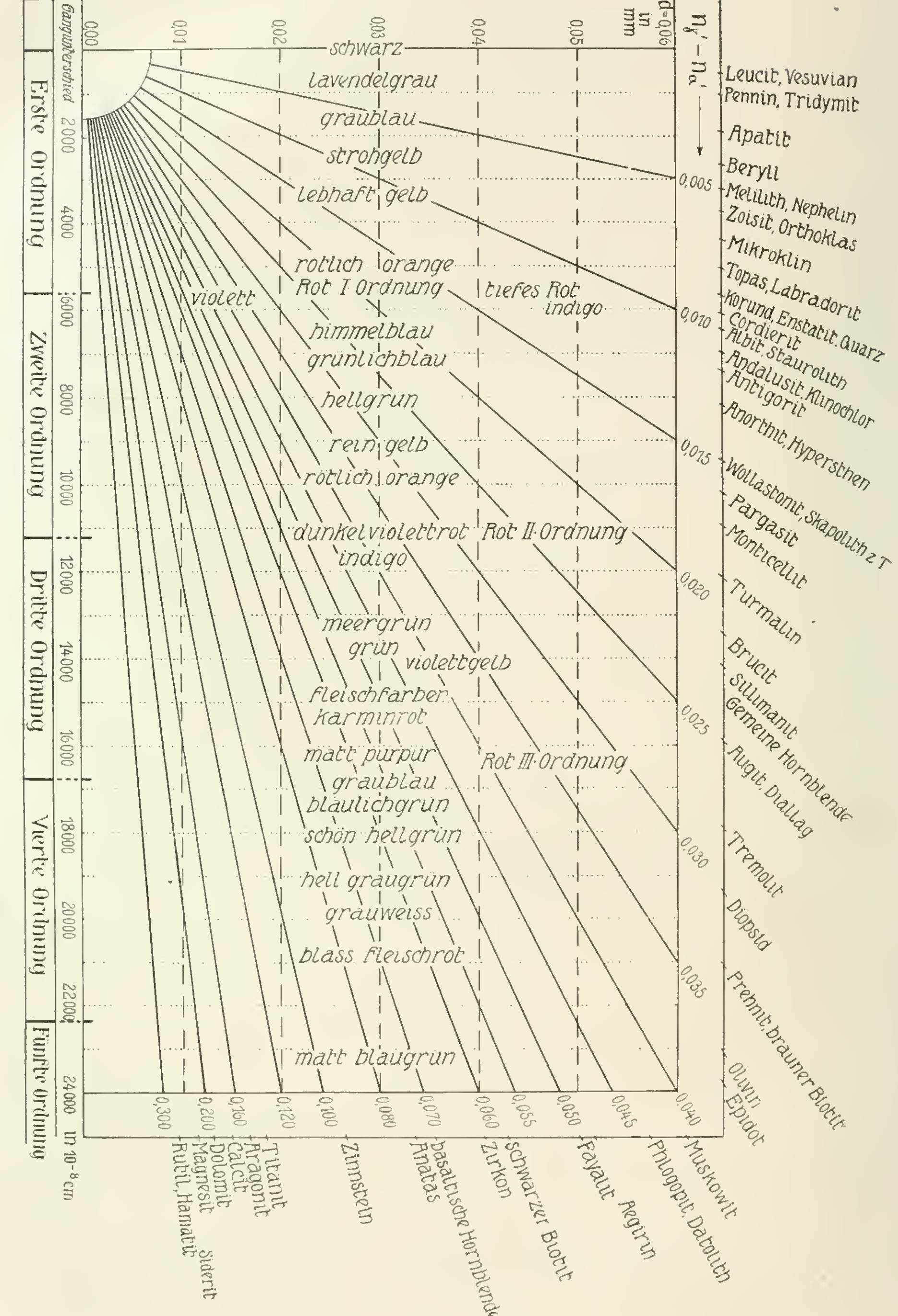


Fig. 429. Abhängigkeit der Interferenzfarben vom Gangunterschied.

Ist nun in der Untersuchungsplatte die gleiche Orientierung vorhanden, das heißt, verläuft auch dort die Schwingungsrichtung der rascheren Welle durch die negativen Quadranten, so wird offenbar der Gangunterschied beider Wellen infolge des Durchganges durch das Hilfsblättchen im gleichen Sinne verstärkt (Addition). Die Interferenzfarbe steigt. Es entsteht eine Farbe, die einer dickeren Platte als der Kristallplatte angehören würde. Ist die Orientierung in beiden Platten (Untersuchungsplatte und Hilfsblättchen) eine gerade entgegengesetzte, das heißt stimmt mit der Schwingungsrichtung der rascheren Welle in dem Hilfsblättchen die Schwingungsrichtung der langsameren Welle in der Untersuchungsplatte überein, so subtrahieren sich die Gangunterschiede. Die Welle, welche in dem zu untersuchenden Objekt eine

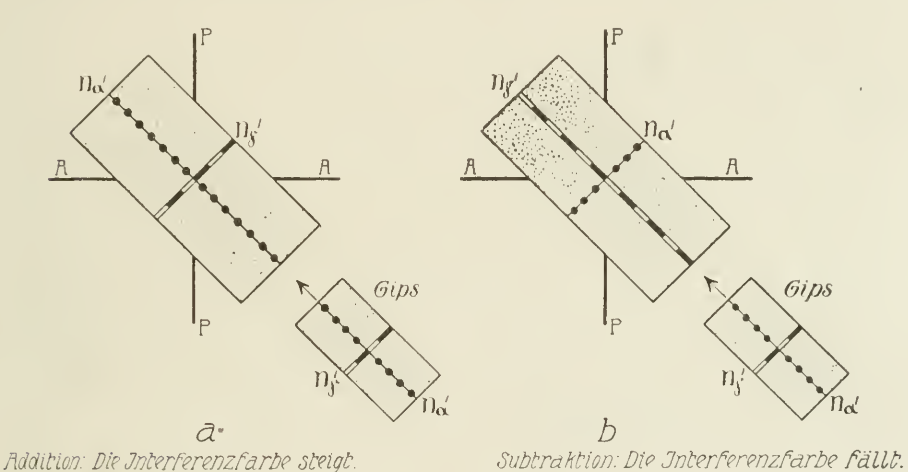


Fig. 430 a und b. Bestimmung von n_α' und n_γ', mit Gipsblättchen von Rot 1. Ordnung. (Einschieben in 45°-Stellung.)

Verzögerung gegenüber der anderen erlitten hat, bewegt sich nun im Hilfsblättchen rascher. Je nach dem Verhältnis der Doppelbrechungen und der Dicke beider Platten kann dadurch die Verzögerung (der Gangunterschied) verringert, vollständig eingeholt oder im entgegengesetzten Sinne überholt werden.

Als Hilfsblättchen verwendet man gewöhnlich ein Gipsspaltblättchen mit dem Rot 1. Ordnung als Eigeninterferenzfarbe. Ist die Interferenzfarbe der zu untersuchenden Platte von 1. Ordnung, so wird bei Subtraktionsstellung die in dieser Platte erhaltene Verzögerung durch die im Gipsblättchen sich einstellende Beschleunigung überholt. Statt des Rot des Gipsblättchens tritt jetzt eine niedrigere Interferenzfarbe 1. Ordnung auf. Die Farbe ist im Vergleich zur Gipsblättcheninterferenz gefallen. Besitzt die zu untersuchende Platte eine Eigeninterferenzfarbe höherer Ordnung, so wird die Verzögerung nicht ganz eingeholt. Es fällt die Interferenzfarbe im Vergleich zur Eigeninterferenzfarbe der Platte.

Ein Hilfsblättchen von Rot 1. Ordnung verwendet man, weil diese Interferenzfarbe sehr sensibel ist. Sie ändert sich bei kleinster Verschiebung des Gangunterschiedes merklich, indem sie bei kleiner Addition zu Blau, bei Subtraktion zu Gelb wird. Sie eignet sich also besonders gut zur Untersuchung schwach doppelbrechender Kristallplatten. Bei Kristallplatten mit einer dem Interferenzweiß nahe stehenden Eigeninterferenzfarbe ist eine Addition oder Subtraktion um eine Ordnung kaum mehr wahrnehmbar. Man verwendet dann am besten ein keilförmig geschnittenes, an einem Ende also bedeutend dickeres Hilfsblättchen (meistens Quarzkeil mit der einen Fläche ‖ c). Schiebt man es mit der scharfen Kante voran ein, so treten bei Subtraktion infolge der immer deutlicher werdenden Gegenwirkung immer niedrigere Interferenzfarben auf. An der Stelle schließlich, wo der Gangunterschied im Untersuchungsobjekt gerade durch den entgegengesetzten Gangunterschied im Keil kompensiert wird, entsteht das Schwarzgrau der Auslöschung. Das gestattet dann auch, die Doppelbrechung zu bestimmen, da jetzt $d(n_\gamma' - n_\alpha')$ der Platte dem bekannten Gangunterschied des Keiles an dieser Stelle gleich ist. (Auf diesem Prinzip beruht die Einrichtung der Kompensatoren von *Babinet* und *Michel-Lévy*.)

Wir können somit nun nicht nur von jeder Kristallplatte die Hauptschwingungsrichtungen bestimmen, sondern auch angeben, welcher Schwingungsrichtung der größere Brechungsindex (langsamere Welle), welcher der kleinere Brechungsindex (raschere Welle) zukommt. Schneiden wir aus einem hexagonalen, rhomboedrischen oder tetragonalen Kristall eine Platte parallel der c-Achse, so gestattet uns also die Untersuchung mit dem Gipsblättchen anzugeben, ob das Mineral optisch positiv oder negativ ist. Denn ein optisch einachsiges Mineral wird ja positiv genannt, wenn die in der c-Achsenrichtung schwingende Welle sich langsamer fortbewegt als irgend eine andere Welle, negativ, wenn sie sich rascher fortbewegt. Wenn wir drei kristallographisch genau orientierte Schnitte (001), (100), (010) eines rhombischen Kristalles untersuchen, ist wenigstens die Bestimmung möglich, in welcher Weise sich n_α, n_β, n_γ auf a, b, c verteilen. Ist nur ein derartiger Schnitt vorhanden, so bleiben zunächst drei Möglichkeiten offen. Wir wollen annehmen, daß in Richtung der Spaltrisse (Fig. 431) die Welle mit dem größeren Brechungsindex schwinge, senkrecht dazu die mit dem kleineren. Dann sind folgende drei Fälle möglich:

In Richtung der Spaltrisse	Senkrecht dazu
n_γ	n_α
n_γ	n_β
n_β	n_α

Ist der Schliff vollständig unorientiert, so können auch irgendwelche Zwischenwerte vorhanden sein. Es erscheint daher erwünscht, irgend eine Methode kennen zu lernen, die gestattet, die Lage eines Schnittes gegen die Ellipsoidachsen festzustellen. Auch würden wir mit all den mikroskopischen Methoden bis jetzt nicht entscheiden können,

ob eine unter gekreuzten Nicols stets dunkel bleibende Platte einem isotropen Kristall angehört oder ob sie senkrecht auf einer optischen Achse steht. Um derartige Bestimmungen ausführen zu können, müssen wir das Prinzip fallen lassen, Strahlen von nur einer Richtung, der Richtung senkrecht zur Platte, auf diese auftreffen zu lassen. Denn sobald wir die Verhältnisse in verschiedenen Richtungen gleichzeitig beurteilen können, müssen bei geeigneter Methode Schlüsse auf die Lage der Platte zur Indikatrix möglich sein. Wir könnten auch, und das ist das Prinzip der zukunftsreichen *Fedorow*schen Methode, durch geeignete Vorrichtungen der Platte verschiedene Neigungen zum einfallenden Strahl geben, um ihre genaue Lage der Indikatrix gegenüber festzustellen. Für Untersuchungen von mehr qualitativem Charakter empfehlen sich die nachstehenden Methoden.

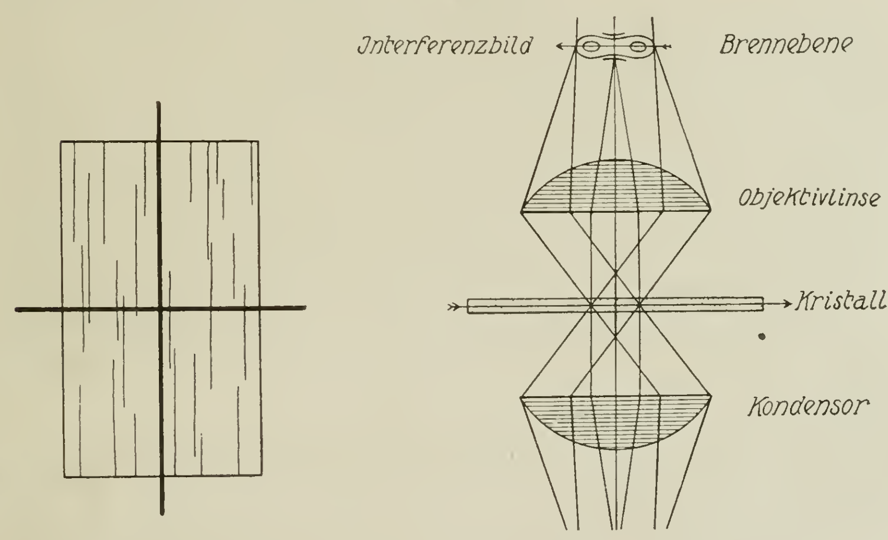


Fig. 431. Hauptschnitt von gerader Auslöschung mit eingezeichneten Schwingungsrichtungen.

Fig. 432. Schema des Strahlenganges bei konoskopischer Betrachtung (konvergentes Licht). Man betrachtet die Interferenzerscheinungen auf der Brennebene.

g) Untersuchungen mit gekreuzten Nicols. II. Konvergentes Licht (Konoskopische Untersuchungen). Homogenes und weißes Licht

Man läßt einen Strahlenkegel (konvergentes Licht) auf die Kristallplatte auffallen, indem man vor dem Objekt eine Sammellinse (Kondensor) in den Strahlengang einschiebt. Die in gleicher Richtung auf die Platte fallenden und nach dem Durchgang und der Doppelbrechung von ihr weggehenden Strahlen werden durch die Objektivlinse in der hinteren Brennfläche in je einem Punkt vereinigt. Durch Gleich-

richtung der Polarisationsebenen mittels eines Analysators kommen die durch Doppelbrechung entstandenen zwei Wellen gleicher Richtung (nach dem Verlassen der Platte) zur Interferenz. Man betrachtet nun nicht mehr mittels eines Okulares das Plattenbild, sondern man betrachtet (indem beim Mikroskop das Okular weggenommen wird) direkt die Interferenzerscheinungen in dieser Brennfläche.

Fig. 432 zeigt, abgesehen vom Polarisator und Analysator, schematisch den Strahlengang. Die in der Normalenrichtung von der Kristallplatte weggehenden Strahlen vereinigen sich im zentralen Brennpunkt. Je weniger steil die Strahlen zur Kristallplatte stehen, um so weiter nach außen liegt ihr Brennpunkt. Jeder Punkt der Brennfläche zeigt so die Interferenzerscheinungen für eine bestimmte Richtung ein- bezw. ausfallenden Lichtes.

Die strenge theoretische Diskussion der Erscheinungen ist außerordentlich kompliziert und erst unter Vernachlässigung von mancherlei Faktoren durchgeführt. Die zwei aus einem schief auffallenden Strahl durch Doppelbrechung hervorgehenden Wellen durcheilen ja den Kristall nicht genau in der gleichen Richtung, die Polarisationsebenen stehen deshalb auch nicht genau senkrecht aufeinander. Es genügt aber zur Demonstration aller wesentlichen Phänomene die Annahme, daß letzteres an sich der Fall ist · ist. Dann wird die Erläuterung unter den vereinfachenden Voraussetzungen keine Schwierigkeiten bereiten. *Nörremberg* hat einen konoskopischen Apparat zuerst eingeführt, *Bertrand* und *Lasaulx* haben ihn verbessert. Heute benutzt man dazu das (wie oben angegeben) umgewandelte Mikroskop, dem man auch, ohne das Okular wegzunehmen, eine Hilfslinse (*Bertrand*sche Linse) zufügen kann. Die Erscheinungen wurden von *Brewster* bereits 1813 beobachtet. *Airy* und *Neumann* gaben die Erklärung, *Wright*. *Becke* und viele andere haben methodisch und theoretisch sich am Ausbau beteiligt. Wir folgen hier im wesentlichen den von *Becke* vorgeschlagenen Darstellungen.

Man nennt die Gesamtheit des entstehenden Bildes das Interferenzbild. Es läßt sich verstehen und beurteilen, wenn wir zweierlei von jedem Punkte wissen.

1. Die Lage der Schwingungsrichtungen der beiden in dem Punkt zur Interferenz gelangenden Strahlen.
2. Die Größe des Gangunterschiedes der Strahlen.

Verbindet man die Punkte mit gleicher Schwingungsrichtung, so erhält man Kurven, die Isogyren genannt werden. Diejenigen Isogyren, deren Schwingungsrichtungen mit den Schwingungsrichtungen der Nicols übereinstimmen, heißen Hauptisogyren. Da, wo im Interferenzbild Hauptisogyren durchgehen, muß nach all dem Vorhergehenden bei gekreuzten Nicols stets Dunkelheit herrschen.

Man kann sich über die Lage der Schwingungsrichtungen auch auf andere Weise orientieren (*Beer*, *Becke*). Man denkt sich aus dem Kristall eine Kugel geschnitten. Jedem Radius als Wellennormalenrichtung entsprechen zwei Wellen verschiedener Geschwindigkeit und senkrecht aufeinander stehender Polarisation. Die zwei Schwingungs-

richtungen lassen sich im Durchstoßpunkt des Radius mit der Kugeloberfläche als Tangenten an die Kugel-konstruieren.

Indem man die Kurven auf der Kugeloberfläche zeichnet, an welche diese Kugeltangenten komplanare Tangenten sind, erhält man zwei sich selbst senkrecht durchschneidende Kurvensysteme.

Sie lassen sich für jeden Kristall angeben, sobald die Indikatrix bekannt ist. Projiziert man diese Kurven parallelperspektivisch auf eine Ebene von der Orientierung der Kristallplatte, so erhält man auch hier sich durchkreuzende, Skiodromen genannte Kurven. Die Projektion läßt sich direkt mit den in der Brennebene vorhandenen Verhältnissen vergleichen. Wir können dann für jeden Punkt die Schwingungsrichtungen als Tangenten an die in diesem Punkt sich schneidenden Skiodromen ablesen.

Die Kurven, welche Punkte mit gleichem Gangunterschied miteinander verbinden, heißen Kurven gleichen Gangunterschiedes. Auf diesen Kurven müssen ähnliche Helligkeitsverhältnisse bei homogenem Licht, gleiche Interferenzfarbentöne bei weißem Licht vorhanden sein. Sie heißen daher auch isochromatische Kurven.

Wir wollen nun für verschiedene Schnittlagen optisch einachsiger und zweiachsiger Kristalle die Skiodromen, Hauptisogyren und Kurven gleichen Gangunterschiedes angeben, woraus sich das Interferenzbild ohne weiteres ableitet. Optisch isotrope Kristalle zeigen natürlich kein Interferenzbild, da in keiner Richtung Doppelbrechung stattfindet.

A. Optisch einachsige Kristalle

α. Schnitt senkrecht zur optischen Achse

Die außerordentliche Welle schwingt in den Hauptschnitten, das heißt in Richtung der Durchmesser der Figur 433, die ordentliche Welle senkrecht dazu, das heißt in Richtung der Tangenten an die Kreise, die wie die Durchmesser in Figur 433 nur in bestimmten Gradabständen gezeichnet sind. Die Hauptisogyren bilden ein dunkles Kreuz. Gleichen Gangunterschied besitzen die zur optischen Achse gleichgeneigten Strahlen. Die Kurven gleichen Gangunterschiedes sind konzentrische Kreise. Je dicker die Platte ist, beziehungsweise je größer die Doppelbrechung des Kristalles ist, umso näher liegen die Kreise beim Mittelpunkt, weil dann der dem Gangunterschied von $1\,\lambda$ entsprechende Kreis bereits bei geringer Neigung zur optischen Achse sich einstellt. Es resultiert ein Interferenzbild von der Art der Figur 434. In homogenem Licht folgen helle und dunkle Kreise aufeinander. (Größte Intensität, wenn $\Gamma = (2\,n - 1)\,\frac{\lambda}{2}$; dunkel, wenn $\Gamma = 2\,n\,\frac{\lambda}{2}$). Im weißen Licht folgt das gesamte System der Interferenzfarben aufeinander mit zunehmender Ordnung nach außen. Beim Drehen der

Platte bleibt das Bild unverändert, da seine Symmetrie Kreissymmetrie ist. Schiebt man irgend ein Hilfsblättchen mit bekannter Orientierung in der 45°-Stellung ein, so stimmt ein und dieselbe Schwingungsrichtung

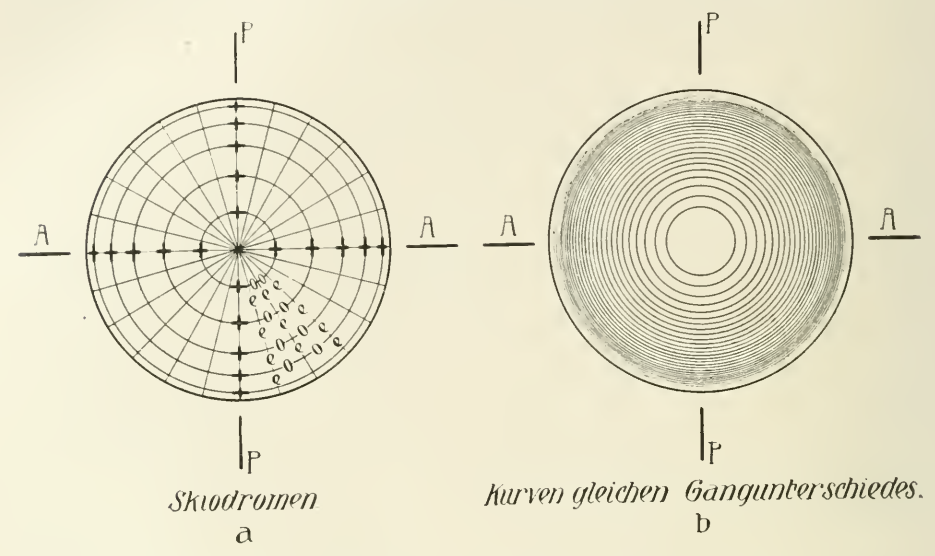


Fig. 433 a und b. Achsenbild senkrecht zur optischen Achse eines optisch einachsigen Kristalles. Skiodromen und Kurven gleichen Gangunterschiedes.
Die kräftigen Kreuze in Figur a geben an, wo die Schwingungsrichtungen denen der Nicols parallel sind (Hauptisogyren).



Fig. 434. Achsenbild senkrecht zur optischen Achse eines optisch einachsigen Kristalles.
Kalkspat. Platte senkrecht zur optischen Achse, $\frac{1}{2}$ mm dick, im Na-Licht zwischen gekreuzten Nicols. (Nach *Hauswaldt.*)

des Hilfsblättchens in zwei gegenüberliegenden Quadranten (z. B. den negativen) mit der Schwingungsrichtung der außerordentlichen Welle, in den anderen (z. B. positiven) Quadranten mit der Schwingungsrichtung der ordentlichen Welle überein.

Liegt im Hilfsblättchen n_α' in der Einschiebrichtung, so findet in den negativen Quadranten Addition statt, wenn die außerordentliche Welle sich rascher fortpflanzt (negativer Kristall), Subtraktion, wenn der Kristall optisch positiv ist. Ist das Hilfsblättchen ein Gipsplättchen von Rot 1. Ordnung, so tritt in den negativen Quadranten eines negativen Kristalles bei weißem Licht unmittelbar neben dem Zentralpunkt, wo die Doppelbrechung klein ist, Blau auf (Addition), in den positiven Quadranten Gelb (Subtraktion) (Fig. 435).

Ist das Hilfsblättchen ein Quarzkeil mit n_α' in der Einschiebrichtung, so verengern sich in dieser Richtung die Kreise, wenn der Kristall optisch negativ ist, weil dann Addition zu einer scheinbar dickeren Platte stattfindet. Ist das Hilfsblättchen

ein Glimmerblättchen mit einem Gangunterschied von $\frac{1}{4}\lambda$, so werden da, wo Addition stattfindet, die isochromatischen Kurven um $\frac{1}{4}\lambda$ verengert, in den gegenüberliegenden Quadranten um $\frac{1}{4}\lambda$ erweitert. Gleichzeitig treten in den letzteren Quadranten im Abstande von $\frac{1}{4}\lambda$ dunkle Punkte auf (Fig. 435).

β. Schnitt schief zur optischen Achse

Der Ausstichpunkt der optischen Achse liegt exzentrisch und bewegt sich infolgedessen beim Drehen des Tisches um das Zentrum des

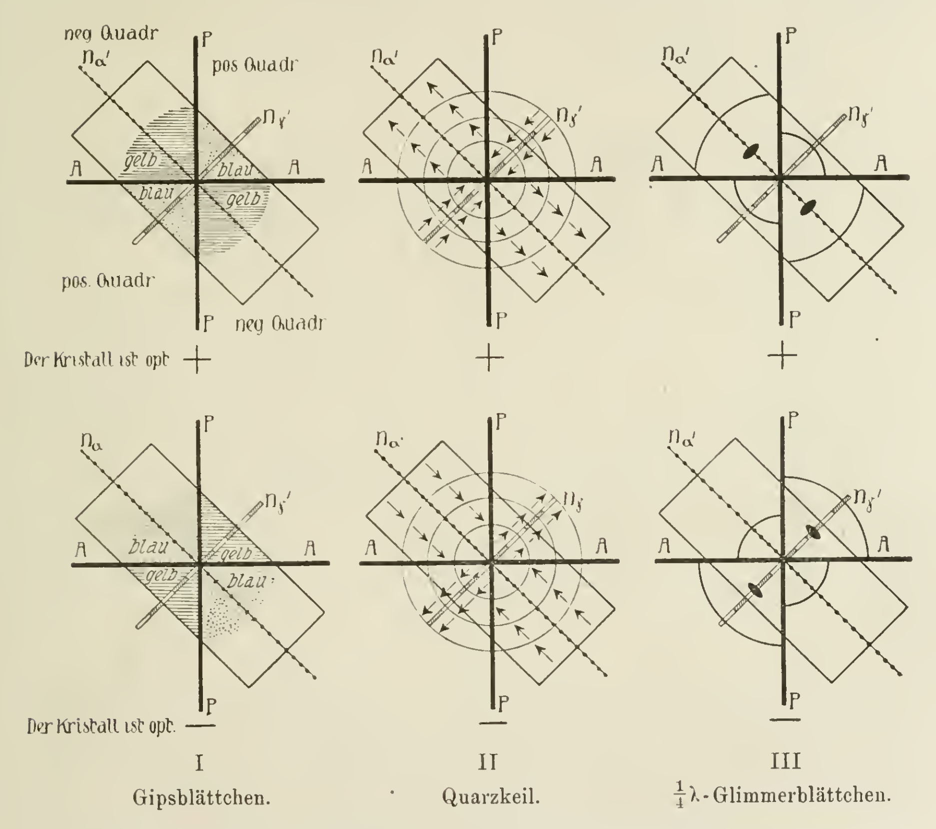


Fig. 435. Bestimmung des optischen Charakters eines optisch einachsigen Kristalles aus dem Interferenzbild.

Gesichtsfeldes. Je nach der Schiefe sind beide Balken oder nur einer bemerkbar. Beim Drehen bleiben sie gerade und verschieben sich parallel. Verläuft eine Hauptisogyre durch den Gesichtsfeld-Mittelpunkt, so teilt sie das Gesichtsfeld symmetrisch. (Siehe Fig. 436.)

Ist der Schnitt parallel der optischen Achse, so entsteht ein Interferenzbild, das ähnlich ist dem eines zweiachsigen Kristalles senkrecht zu einer sehr stumpfen Bisektrix. (Siehe folgenden Abschnitt.)

B. Optisch zweiachsige Kristalle.

α. Schnitt senkrecht zu einer Bisektrix

Verlaufen in der Platte die Hauptschwingungsrichtungen parallel den Nicolschwingungsrichtungen, so spricht man von Normalstellung. Die Figuren 437a zeigen das Verhalten in der Normalstellung. Die Hauptisogyren bilden wiederum ein dunkles Kreuz. Die Kurven gleichen Gangunterschiedes umgeben die Austrittspunkte der optischen Achsen, bei kleinem Achsenwinkel zuerst als geschlossene Kurven, die über die

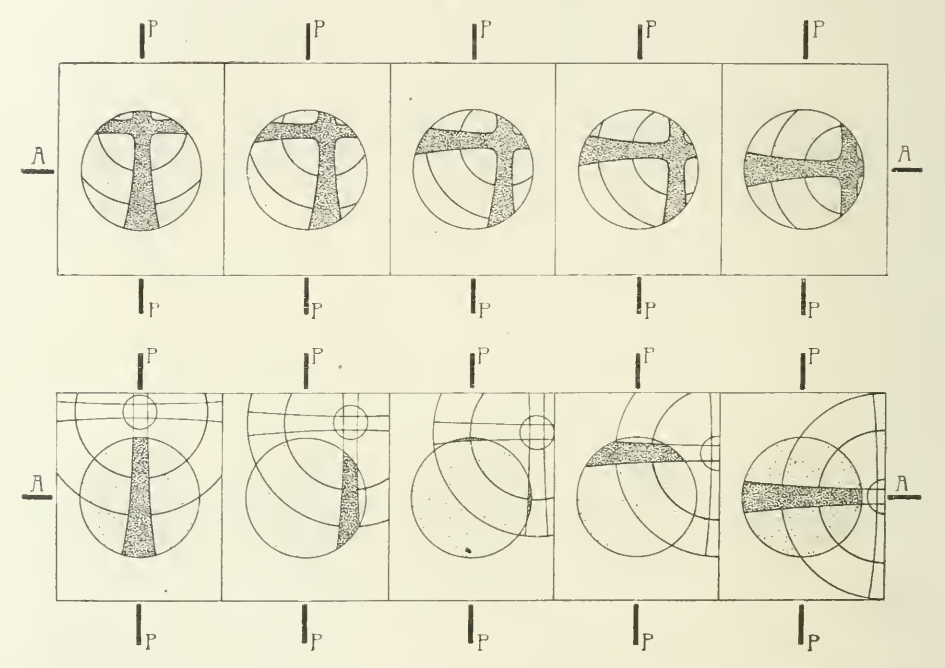


Fig. 436. Zwei Serien von Achsenbildern schief zur optischen Achse eines optisch einachsigen Kristalles bei der Drehung von 0—90°. (Nach *Iddings*.)
Obere Serie = Platte geringerer Schiefe als untere Serie. Das Gesichtsfeld ist hell punktiert, die Hauptisogyren sind dunkel punktiert. A—A = Analysatorschwingung; P—P = Polarisatorschwingung.

Lemniskate zu *Cassini*schen Linien werden. Es resultiert ein Interferenzbild, wie es Figur 438a zeigt. Je größer der Achsenwinkel, umso weiter liegen die Austrittspunkte der Achsen auseinander. Die dunklen Hauptisogyren sind im allgemeinen breiter als bei einachsigen Kristallen und nach außen verwaschen, da hier in relativ großem Umkreis die Auslöschungsrichtungen nahezu parallel denen der Nicols gehen. Dreht man die Kristallplatte, so ändert sich die Lage ihrer Schwingungsrichtungen zu denen der Nicols. In der Diagonalstellung liest man aus Figur 437b ab, daß die Hauptisogyren Hyperbeln darstellen mit den

P
A A
Skiodromen P

P
A A
Skiodromen P

P
A A
Kurven gleichen Gangunterschiedes P
Normalstellung
a

P
A A
Kurven gleichen Gangunterschiedes P
45° Stellung
b

Fig. 437 a und b. Interferenzbild senkrecht zur spitzen Bisektrix eines optisch zweiachsigen Kristalles. Skiodromen und Kurven gleichen Gangunterschiedes. a = Normalstellung, b = 45°-Stellung. Kräftige Kreuze und punktierte Streifen geben an, wo die Schwingungsrichtungen nahezu parallel den Schwingungsrichtungen P—P des Polarisators und A—A des Analysators sind (Hauptisogyren).

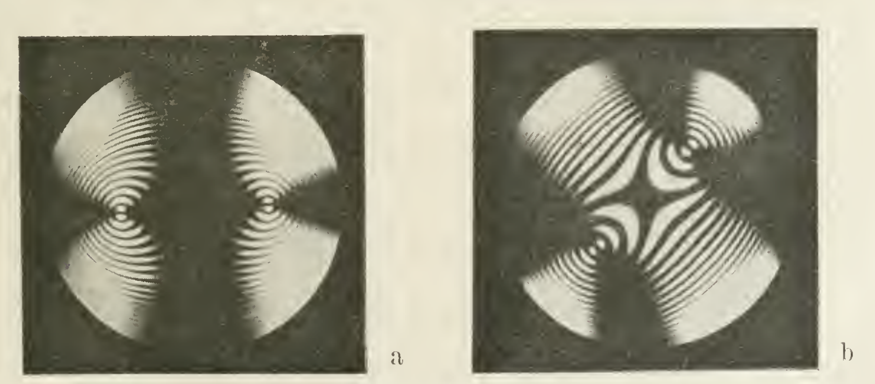


Fig. 438 a und b. Interferenzbild senkrecht zur spitzen Bisektrix eines optisch zweiachsigen Kristalles in Normal- und 45°-Stellung.

a = Aragonit. Platte senkrecht zur ersten Mittellinie, $\frac{1}{2}$ mm dick, im Na-Licht zwischen gekreuzten Nicols; Normalstellung. b = wie a, in Diagonalstellung. (Nach *Hauswaldt.*)

Scheitelpunkten in den Achsenaustrittspunkten. Die Verbindungslinie der Scheitelpunkte entspricht stets der Spur der optischen Achsenebene. Darauf senkrecht steht die optische Normale. Beim Drehen öffnet sich somit das Balkenkreuz zu zwei Hyperbeln. Ist der Achsenwinkel klein, so bleiben die Hyperbeln mit ihrer Scheitelregion im Gesichtsfeld. Liegen die Scheitelpunkte außerhalb der Umrahmung des Gesichtsfeldes, so öffnet sich beim Drehen das schwarze Kreuz rasch unter Krümmung zu Hyperbelbalken, die bei weiterem Drehen das Gesichtsfeld verlassen. Man kann somit nach diesem Verhalten entscheiden, ob der Achsenwinkel groß oder klein ist, ob es sich bei ein und demselben Kristall um die stumpfe oder spitze Bisektrix handelt. So lange die Scheitelpunkte im Gesichtsfeld bleiben, läßt sich aus ihrer Entfernung vom Zentralpunkt des Interferenzbildes der Achsenwinkel berechnen, wobei der mittlere Brechungsexponent n_β sowie die Apertur des Instrumentes (im besonderen die sogenannte *Mallard*sche Konstante, die vorher an bekannten Objekten für das Instrument bestimmt wird) zu berücksichtigen sind *(Becke)*. Man verwendet zu dem Zwecke auch besondere sogenannte Achsenwinkelapparate oder allseitig drehbare Objektivtische *(Fedorow)*. Die Platte wird in Diagonalstellung in das konoskopische Instrument zwischen gekreuzte Nicols gebracht und so lange gedreht, bis zunächst der eine Achsenausstichpunkt in die Mitte des Okularfadenkreuzes fällt. Dann dreht man in der Ebene der optischen Achsen, bis der zweite Austrittspunkt diese Lage einnimmt. Der Drehwinkel gibt den Achsenwinkel an. Allerdings ist er noch nicht der eigentliche Achsenwinkel, da ja jetzt die aus der Platte schief austretenden Wellen gebrochen werden. Der gemessene Winkel ist (Bezeichnung von *Descloizeaux*) der sogenannte Achsenwinkel in Luft = 2 E der Figur 439. Der wirkliche Winkel 2 V läßt sich daraus leicht berechnen, wenn man bedenkt (siehe Seite 223), daß die in der Achsenrichtung sich bewegenden Wellennormalen die Geschwindigkeit $\frac{1}{n_\beta}$ besitzen. Es ist $\sin V = \frac{1}{n_\beta} \sin E$.

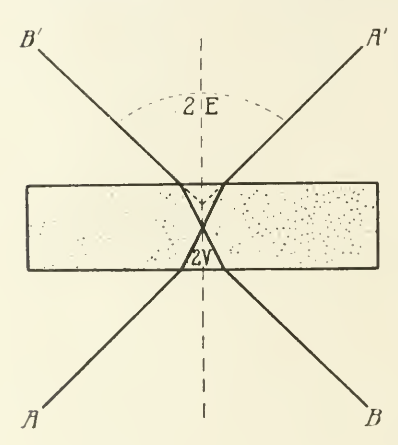


Fig. 439. Austritt der optischen Achsen aus einer Platte eines doppelbrechenden Kristalles. Beziehung zwischen 2 V und 2 E.

Eine für die mikroskopische Beobachtung wichtige Größe ist die sogenannte numerische Apertur. $U = n_\beta \sin V$ *(Abbe, Wülfing)*. Sie entspricht dem sin E, das heißt sie ist proportional der halben scheinbaren Entfernung der Achsenausstich-

punkte. Bei gegebenem Instrumentarium läßt sich berechnen, welche Achsenbilder mit bestimmten numerischen Aperturen noch überblickt werden können. Man kann jedem Linsensystem selbt eine numerische Apertur (proportional dem Radius des Gesichtsfeldes) zuordnen. Mit den gewöhnlichen stärkeren Trockensystemen (Linsen ohne Benützung von sogenannten Immersionsflüssigkeiten) wird im allgemeinen eine Apertur von 0,85 erreicht. Mit besonderen Linsensystemen und Monobromnaphthalin als Immersionsflüssigkeit läßt sich eine Apertur von 1,50 erzwingen. (Es sind das die sogenannten, von *Wülfing* beschriebenen Awi-Linsensysteme.)

Für die spitzen Achsenwinkel gelten nun nach *Wülfing* für einige der verbreitetsten gesteinsbildenden Mineralien folgende Aperturen:

Tabelle der Achsenwinkelaperturen einiger gesteinsbildender Mineralien senkrecht zur spitzen Bisektrix (nach *Wülfing*).

Aenigmatit (Natronhornblende)	0,427
Aktinolith	— 1,048
Basaltische Hornblende	— 1,096
Gemeine Hornblende	+ 0,746 bis 1,11
Glaukophan	— 0,679
Enstatit	+ 0,940
Bronzit	± 1,180
Hypersthen	— 0,719
Diopsid	+ 0,825
Gew. Augit	+ 0,852
Aegirin (Akmit)	— 0,927
Jadeit	+ 0,972
Orthoklas	— 0,874 bis 0,979
Sanidin	— 0,0 bis 0,691
Mikroklin	0,884 bis 1,019
Albit (Mittel)	+ ca. 0,964
Oligoklas (Mittel)	— ca. 1,014
Andesin (Mittel)	+ ca. 1,079
Labrador (Mittel)	+ ca. 0,959
Bytownit (Mittel)	— ca. 1,070
Anorthit (Mittel)	— ca. 0,975
Biotite	— 0,000 bis 0,595
Muskowit	— 0,000 bis 0,574
Phlogopit	— 0,000 oder klein
Klinochlor	+ 0,275 bis 0,720
Pennin	± 0,000 bis 0,501
Epidot	— ca. 1,056 bis 1,240
Klinozoisit	+ ca. 1,106 bis 1,216
Zoisit	+ 0,000 bis 0,850
Olivin	± ca. 1,187
Andalusit	— 1,097 bis 1,111
Anhydrit	+ 0,590
Aragonit	— 0,263
Disthen	— 1,130
Gips	+ 0,738
Cordierit	+ 0,572 bis 1,050
Serpentin	— 0,137 bis 0,749
Serpentinasbest	+ 0,134 bis 0,424
Staurolith	+ 1,212
Talk	— 0,055 bis 0,180
Titanit	+ 0,380 bis 0,557
Topas	+ 0,581 bis 0,907
Wollastonit	— 0,572

Aus diesen Daten ist ersichtlich, ob mit gewöhnlichen Linsensystemen das Achsenbild senkrecht zur 1. (+ oder —) Bisektrix als Ganzes, das heißt bis zu den Achsenausstichpunkten, überblickt werden kann oder ob Immersionssysteme angewandt werden müssen.

Ist $\frac{1}{n_\beta}$ sehr klein, so umgibt man die Platte mit einer Flüssigkeit von höherem Brechungsindex (N). Dann ist $\sin V = \frac{N}{n_\beta} \sin H$, wo H der scheinbare Achsenwinkel in dieser Flüssigkeit ist.

Mißt man an einem Kristall an zwei Platten sowohl den stumpfen wie den spitzen Achsenwinkel, so erhält man daraus ohne weiteres V nach der Gleichung $\operatorname{tang} V = \frac{\sin H \text{ spitz}}{\sin H \text{ stumpf}}$. Wir wissen, daß der Achsenwinkel von λ, der Temperatur usw. abhäng ist. Die Untersuchungen

müssen daher bei konstanter Temperatur in monochromatischem Licht — also für ein bestimmtes λ — ausgeführt werden. Die Dispersion der optischen Achsen ist bei Anwendung von weißem Licht überall da, wo sie einigermaßen erhebliche Beträge erreicht, auch in der Farbenverteilung der Interferenzbilder erkennbar. Besonders deutlich ist sie in der Diagonalstellung. Es fallen dann die dunklen Hyperbeln für rotes und blaues Licht nicht mehr aufeinander. Die dunkle Hyperbel für blaues Licht erscheint rot, weil für rotes Licht hier nicht Auslöschung eintritt, die für rotes Licht blau. Ist daher $\varrho > v$, so sind die dunklen Hyperbeln innen rot, außen blau umsäumt. Ist $v > \varrho$, tritt das Umgekehrte ein.

Auch die Dispersion der Mittellinien in monoklinen und triklinen Kristallen ist an der Farbenverteilung in Interferenzbildern bei weißem Licht erkenntlich. Es fallen dann für verschiedene λ die Interferenzbilder nicht aufeinander. Ist bei der geneigten Dispersion (siehe Seite 226) die optische Achsenebene Symmetrieebene, so muß die Farbenverteilung immerhin noch zu beiden Seiten der Spur der Achsenebene eine symmetrische sein, nicht mehr aber zu beiden Seiten der optischen Normalen (Fig. 370). Ist wie bei der gekreuzten Dispersion (Seite 226) die auf der Platte senkrecht stehende Bisektrix Digyre, so muß die Interferenzfarbenverteilung zentrisch symmetrisch sein. Zu jeder Interferenzfarbe gehört nach Drehung von 180° die gleiche Farbe. Die Platte ist der Symmetrieebene selbst parallel. Ist die Dispersion horizontal, so ist die optische Normale in der Symmetrieebene gelegen. Links wie rechts zu ihr muß spiegelbildliche Farbenverteilung wahrnehmbar sein, nicht aber zu beiden Seiten der Spur der Achsenebene. Trikline Kristalle schließlich zeigen zu den Bisektricen vollkommen asymmetrische Interferenzfarbenverteilung. Im Gegensatz dazu sind Interferenzbilder rhombischer Kristalle sowohl zur optischen Normalen als auch zur Achsenebene symmetrisch gebaut.

Die Achsenbilder von Platten senkrecht zu einer Bisektrix optisch zweiachsiger Kristalle gestatten ferner zu bestimmen, ob diese Bisektrix n_α oder n_γ entspricht, ob es also eine negative oder positive Bisektrix ist. Die Methode ist wieder die der Addition beziehungsweise Subtraktion der Gangunterschiede bei Überschichtung mit einem Hilfsblättchen.

Man stellt das Achsenbild in die Normalstellung, so daß die Achsenebene links-rechts verläuft. In der Diagonalrichtung der negativen Quadranten schiebt man ein Hilfsblättchen von bekannter Orientierung ein. Die Einschiebrichtung entspreche im Hilfsblättchen der rascheren Welle, dem kleineren Brechungsindex. Ist die Platte senkrecht zur positiven Bisektrix geschnitten, so liegt in der Platte außer n_β (optische Normale) noch n_α, ist sie senkrecht zur negativen Bisektrix geschnitten, so liegen darin n_β und n_γ. Es entsprechen in der Skiodromenfigur 437 die Tangenten an die geschlossenen Kurven Schwingungsrichtungen, die der in der Platte liegenden Bisektrix näher liegen,

die offenen Kurven solchen, die der optischen Normalenrichtung benachbart sind. Die ersteren sind bei Interferenzbildern senkrecht zu einer positiven Bisektrix die Schwingungsrichtungen der rascheren Welle, bei Interferenzbildern senkrecht zu einer negativen Bisektrix die Schwingungsrichtungen der langsameren Welle. Es ergibt sich daher im ersteren Falle (+ Bisektrix) in den negativen Quadranten Subtraktion, in den positiven Quadranten Addition. Das Umgekehrte findet bei Schnitten senkrecht zur negativen

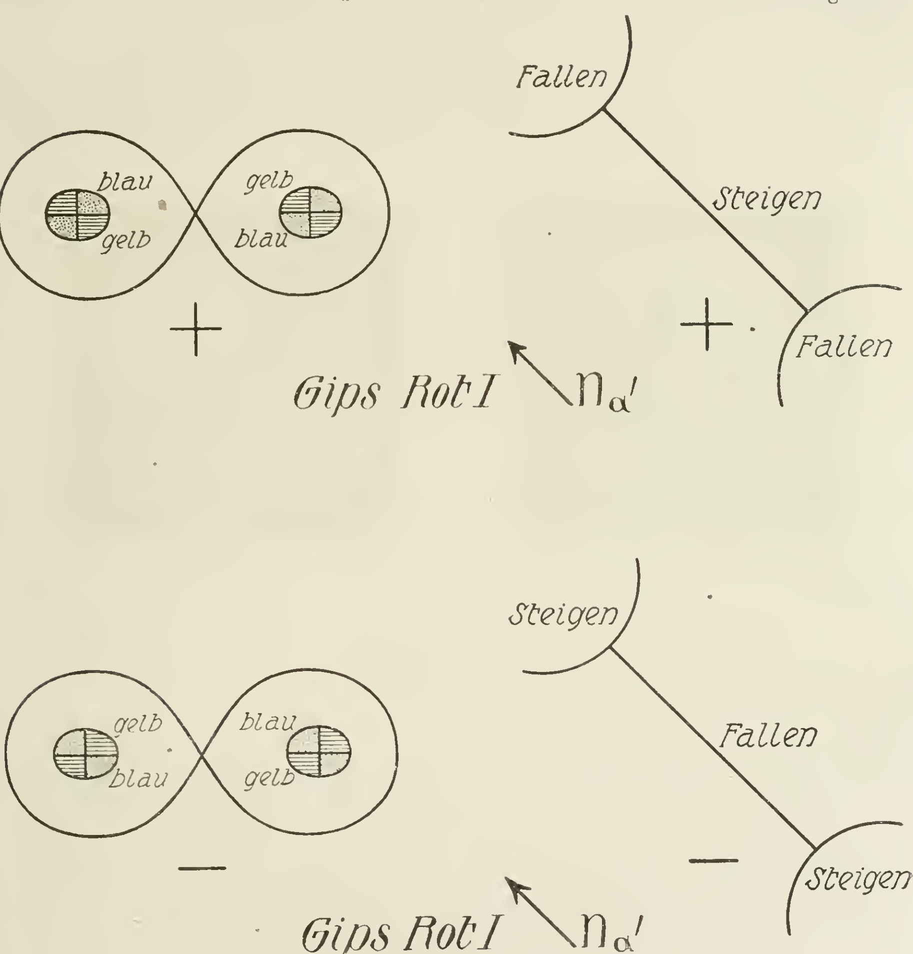


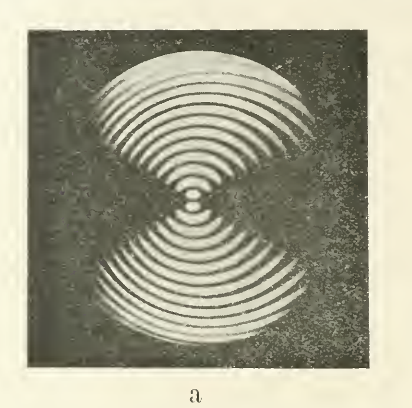
Fig. 440. Bestimmung des Charakters der Mittellinie aus einem Interferenzbild senkrecht zu ihr mittels Gipsblättchen von Rot I. Ordnung.

Bisektrix statt. Das Gipsblättchen von Rot 1. Ordnung erzeugt da, wo schwache Doppelbrechung ist, das heißt in den inneren Ringen um die Achsenausstichpunkte, bei Additionsstellung in den negativen Quadrantenrichtungen blaue, in den positiven gelbe Farbentöne. Bei Subtraktionsstellung tritt das Umgekehrte ein. Stellt man auch die Achsenebene in Diagonalstellung, und zwar in die Einschiebrichtung[1]) (durch die

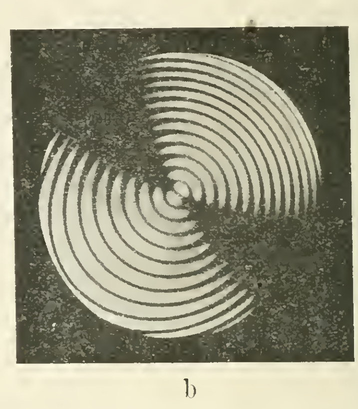
[1]) Also nicht wie in Fig. 437 b, sondern um 90° zu ihr gedreht, das heißt wie in Fig. 440 rechts.

negativen Quadranten), so stimmt bei Schnitten senkrecht zur positiven Bisektrix im zentralen Teil die Schwingungsrichtung der rascheren Welle ungefähr mit derselben im Hilfsblättchen überein. Es wird dort, das heißt in der Mitte des Gesichtsfeldes, ein Steigen der Interferenzfarbe wahrgenommen. Bei Schnitten senkrecht zur negativen Bisektrix fällt die Interferenzfarbe in die Mitte des Gesichtsfeldes (Fig. 440). Schiebt man bei gleicher Stellung der Achsenebene einen Quarzkeil mit n_β' in der Einschiebrichtung ein, so ergibt sich für positive Kristalle additive Wirkung, die Kreise um die Achsenausstichpunkte verengern sich, wandern nach diesen Punkten hin usw.

Läßt sich jeweilen gleichzeitig beurteilen, ob der Achsenwinkel der kleinere oder größere, die Bisektrix also spitz oder stumpf ist, so ergibt sich der optische Charakter des Minerals.



a



b

Fig. 441 a und b. Interferenzbild senkrecht zu einer optischen Achse eines optisch zweiachsigen Minerals.
a = Topas. Platte senkrecht zu einer optischen Achse im Na-Licht zwischen gekreuzten Nicols; Normalstellung. b = wie a in Diagonalstellung. (Nach *Hauswaldt.*)

β. Schnitte anderer Lagen

Schnitte senkrecht zur optischen Normalen zeigen ein verwaschenes dunkles Kreuz mit beim Drehen sehr rasch sich öffnenden und verschwindenden Hyperbelästen. (Die Erscheinung wird plausibel, wenn man die Stellung auffaßt als zu einem Achsenwinkel von 180° gehörig. Schnitte senkrecht zu einer optischen Achse zeigen nur die eine nach außen breiter werdende Hauptisogyre. Sie ist gerade gestreckt und der Achsenebene parallel, wenn die Achsenebene einer Nicolschwingungsrichtung parallel verläuft. In den Zwischenstellungen krümmt sie sich, wobei stets die konvexe Seite der spitzen Mittellinie zugewandt ist. Je kleiner der Achsenwinkel ist, umso größer ist die Krümmung. Der Achsenausstichpunkt ist von hellen und dunklen (homogenes Licht) bezw. farbigen Ringen umgeben. Verläuft die Achsenebene in 45°-Stellung in der Diagonale der negativen Quadranten, und schiebt man das Gipsblättchen mit Rot 1. Ordnung so ein, daß n_α' in derselben Richtung liegt, so fällt bei positiven Kristallen die Interferenzfarbe in dem von

der Hyperbel umschlossenen Feld, sie steigt an der konvexen Hyperbelseite. Negative Kristalle verhalten sich gerade umgekehrt (Fig. 442). Auch in Schnitten schief zu einer Mittellinie, optischen Normalen oder optischen Achse ist oft nur ein dunkler Balken wahrnehmbar. Wenn der Schnitt nicht genau senkreht zur Achsenebene verläuft, wandert beim Drehen der Balken nicht wie bei optisch einachsigen Kristallen parallel zu den Nicolhauptschnitten nach außen, sondern unter Krümmung schief. Auch bildet die Hauptisogyre in dem Momente, wo sie durch das Zentrum des Gesichtsfeldes geht, einen Winkel mit den Nicolschwingungsrichtungen.

Mit Hilfe all dieser Methoden lassen sich Mineralien von nur mikroskopischen Dimensionen optisch diagnostizieren. Man stellt von Ge-

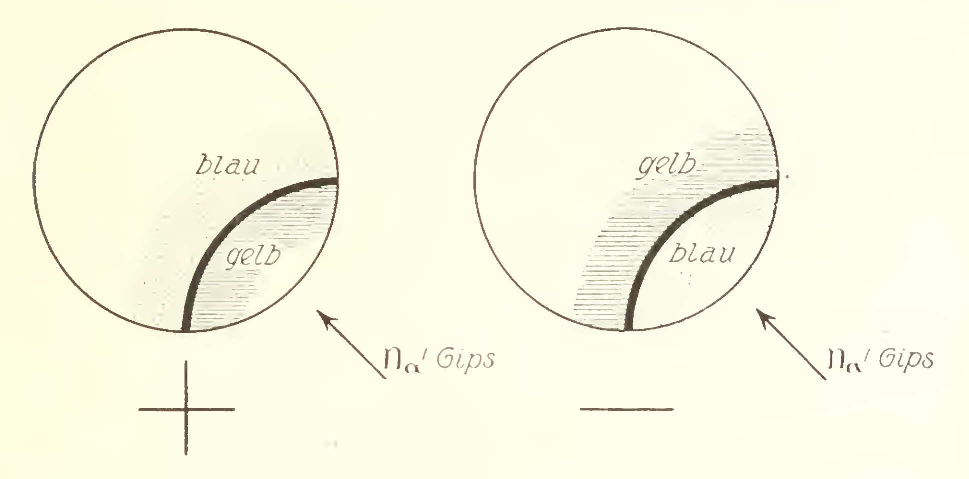


Fig. 442. Schnitt nahezu senkrecht zu einer optischen Achse eines optisch zweiachsigen Kristalles. Die Hauptisogyre ist in 45°-Stellung eine Hyperbel. Bestimmung des optischen Charakters des Minerals mit Gipsblättchen von Rot I. Ordnung.

steinen Dünnschliffe her und bestimmt die Einzelmineralien, indem die Kristalle auf Lichtbrechung, Doppelbrechung, Pleochroismus, Indikatrixeigenschaften und deren Beziehungen zur Spaltbarkeit oder äußeren Form untersucht werden. Dabei lassen sich auch manche Struktureigentümlichkeiten, beispielsweise Zwillingsbildungen, schichtenartiger Aufbau mit Wechsel der optischen Eigenschaften (infolge Wechsel des Chemismus) usw., erkennen.

In Zwillingskristallen stehen die Indikatricen der Einzelindividuen in Zwillingsstellung zueinander. Ist beispielsweise die Verwachsungsfläche zugleich Zwillingsebene, so stehen die Indikatricen spiegelbildlich zu ihr. Schnitte senkrecht auf (010) durch polysynthetisch nach dem Albitgesetz verzwillingte Plagioklaskristalle zeigen dann das Verhalten der Figur 443. Die Auslöschungsrichtungen stehen spiegelbildlich zur Zwillingsnaht (symmetrische Auslöschung). Sind die Schnitte nicht senkrecht zur Zwillingsebene, so sind die beiden Auslöschungsschiefen ungleich groß.

Figur 444 zeigt die Orientierung der Achsenbilder auf Flächen (001) eines Drillings von Aragonit nach (110) usw.

In Figur 445 ist schließlich der Schnitt durch einen schichtenförmig gebauten Vesuviankristall dargestellt, wobei der Wechsel in den optischen Eigenschaften gekennzeichnet und in der Legende erläutert ist.

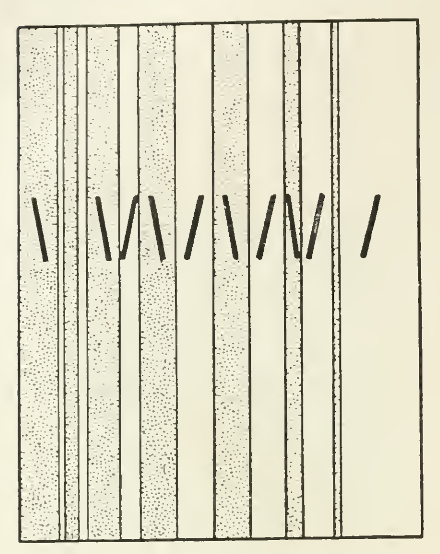


Fig. 443. Fig. 444.

Optisches Verhalten bei Zwillingsbildungen.

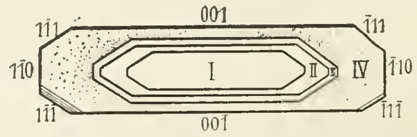


Fig. 445. Planparalleler Schliff durch zonargebauten Vesuviankristall. (Nach *V. M. Goldschmidt.*)

Interferenzfarben: I = Intensives Gelb 1. Ordnung.
II = Helleres Gelb 1. Ordnung.
III = Weiß 1. Ordnung.
IV = Grünlichweiß 1. Ordnung.
V = Gelb 1. Ordnung mit Streifen von IV.

Es zeigt sich auf diese Weise oft, daß an sich einfach erscheinende Kristalle aus vielen Einzelindividuen zusammengesetzt sind oder inhomogene, zonare Struktur besitzen.

Das optische Verhalten ist weiterhin, wie bereits früher erläutert, von der Temperatur, aber auch vom Druck abhängig. Insbesondere ändert einseitiger Druck, sogenannter Streß die optischen Eigenschaften. Optisch isotrope Substanzen werden bei Erzeugung derartiger Spannungsverhältnisse doppelbrechend. Wenn optisch einachsige Kristalle in Richtung der optischen Achse gepreßt werden, bleiben sie einachsig unter Änderung der Doppelbrechung. In jeder anderen Richtung gepreßt, werden sie optisch zweiachsig (z. B. Quarz). Optisch zweiachsige Kristalle in Richtung der optischen Haupt-

achsen gepreßt, behalten unter Änderung der Doppelbrechung (und natürlich auch immer der Lichtbrechung) die Orientierung der Indikatrix bei. In allen anderen Fällen wird auch die Indikatrixlage verändert.

h) Die optische Aktivität.

Untersucht man eine genau senkrecht zur optischen Achse geschnittene planparallele Quarzplatte im homogenen Licht unter gekreuzten Nicols, so nimmt man eine mit den bisherigen Angaben im Widerspruch stehende Erscheinung wahr. Bei der Betrachtung in parallelem Licht sollte normalerweise die Platte dunkel sein. Eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ist jedoch deutlich erkennbar. Im konvergenten Licht zeigen bei Anwendung von weißem Licht die inneren Partien des Interferenzbildes, sofern die Plattendicke über 4 mm steigt, das dunkle Kreuz nicht mehr. Der gesamte zentrale Teil weist eine mit der Plattendicke veränderliche Interferenzfarbe auf. Es sind nur ganz bestimmt kristallisierende optisch einachsige Substanzen, die sich derart abweichend verhalten. Das Auftreten des beschriebenen Phänomens ist jedoch ein

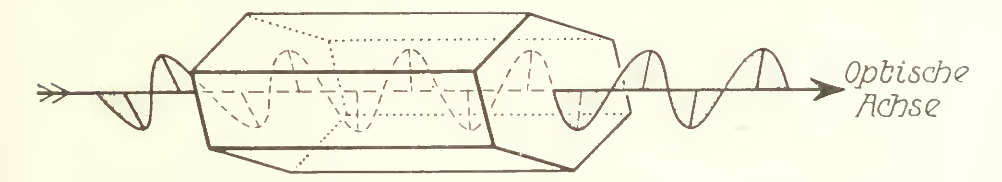


Fig. 446. Drehung der Polarisationsebene des Lichtes beim Durchgang durch eine Quarzsäule. (Nach *Schulz* und *Gleichen*.)

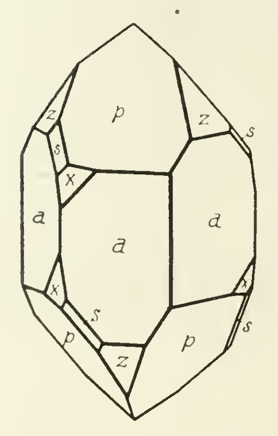
Beweis, daß die bis jetzt verwendeten theoretischen Grundlagen lediglich in erster Annäherung richtig sind, daß unter Umständen Faktoren zur Geltung kommen können, die bis jetzt vernachlässigt wurden. Dreht man bei der Untersuchung der Quarzplatte in homogenem Licht den Analysator bei feststehendem Polarisator um einen bestimmten Winkelbetrag, so wird das Gesichtsfeld völlig dunkel. Nach den früheren Erörterungen läßt sich somit die (von *Arago* entdeckte, von *Descloizeaux*, *Marbach*, *Biot*, *Herschel*, *Airy*, *Mc Cullagh*, *Fresnel* und andern eingehend untersuchte) Erscheinung so deuten, als ob beim Durchgang durch den Kristall die Polarisationsebene um diesen Winkelbetrag gedreht worden wäre (Fig. 446) (Rotationspolarisation, Zirkularpolarisation). Man kennt auch Lösungen, denen diese Eigenschaft der Drehung der Polarisationsebene zukommt, und nennt derartige Lösungen beziehungsweise die darin gelösten Molekeln optisch aktiv. Den Namen hat man auf die Kristalle übertragen.

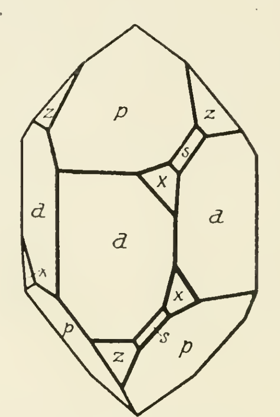
Man findet nun folgende Gesetze bei Betrachtung von Quarzplatten verschiedener Dicke in Licht von verschiedener Wellenlänge.

1. Die Größe des Drehwinkels ist proportional der Plattendicke.

2. Die Größe des Drehwinkels ist stark von der Größe von λ abhängig, sie ist kleiner für rotes Licht als für violettes Licht.

3. Die Polarisationsebene wird entweder nach links oder nach rechts gedreht, bei allen Quarzen mit rechten Trapezoederflächen (Rechtsquarzen) ist Rechtsdrehung, bei allen Quarzen mit linken Trapezoederflächen (Linksquarzen) ist Linksdrehung vorhanden (Fig. 447). Von Rechtsdrehung spricht man dann, wenn der Analysator im Uhrzeigersinn um einen kleinen Winkel gedreht werden muß, damit Dunkelstellung eintritt, von Linksdrehung, wenn die Drehung im entgegengesetzten Sinne zu erfolgen hat.





p = + } Rhomboeder; a = Prisma
z = − }

Fig. 447. Links- und Rechtsquarz.

Man nennt den Drehwinkel für eine Platte von 1 mm Dicke das spezifische Drehvermögen ϱ und findet bei Quarz folgende Abhängigkeit des ϱ von λ.

λ	ϱ
$6870 \cdot 10^{-8}$ cm	15,55°
$5890 \cdot 10^{-8}$ cm	21,67°
$5270 \cdot 10^{-8}$ cm	27,46°
$4860 \cdot 10^{-8}$ cm	32,69°
$3970 \cdot 10^{-8}$ cm	50,98°

Daraus lassen sich die Erscheinungen ableiten, die bei Anwendung von parallelem weißen Licht auftreten, sofern die Plattendicke eine mittlere ist. Dreht man den Analysator in der dem Rechts- oder Linkssinn der Platte entsprechenden Weise, so wird zuerst für Rot, dann für die andern Lichtarten, schließlich für Blau Dunkelheit eintreten, so daß die übrig bleibende Mischfarbe sich von Grün, Gelb, Blau zum Violett und Rot verändert.

Die Untersuchung des Quarzes zeigt, daß das Drehungsvermögen beim Durchgang des Lichtes in Richtung der optischen Achse bedeutend größer ist als in irgend einer anderen Richtung. Es ist senkrecht zur optischen Achse nach Messungen von *Voigt* etwa die Hälfte wie parallel zur Achse. (Für Na-Licht $\varrho_\varepsilon = 0{,}379$; $\varrho_\omega = 0{,}184$). Für irgend eine Zwischenrichtung, die mit der optischen Achse einen Winkel φ bildet, berechnet sich ϱ_{Na} zu $\varrho = 0{,}184 \sin^2 \varphi + 0{,}379 \cos^2 \varphi$.

Die Zirkularpolarisation ist in allen Richtungen, die nicht Richtungen einfacher Brechung sind, sehr schwer wahrnehmbar, da dann die Erscheinungen der Drehung der Polarisationsebene durch die Erscheinungen der Doppelbrechung gestört werden. Deshalb fehlt im Interferenzbild des Quarzes das dunkle Isogyrenkreuz auch nur in der innersten Partie, während nach außen normale Verhältnisse aufzutreten scheinen (außerhalb eines Kegels von etwa 15° um die optische Achse).

Es ist vom Standpunkt der Symmetrielehre aus ohne weiteres verständlich, daß senkrecht zur Basis eines wirteligen Kristalles eine Drehung der Polarisationsebene nur wahrnehmbar sein kann, wenn dem Kristall keine Symmetrieebenen eigen sind. Denn sonst müßte ja zu jeder Linksdrehung eine gleichgroße Rechtsdrehung gehören, beide würden sich gegenseitig kompensieren. Überhaupt hat man diese oder ähnliche Erscheinungen nur in Kristallklassen wahrgenommen, denen sogenannte enantiomorphe Formen eigen sind, in Klassen also, die selbst keine Spiegelung einzeln oder in Kombination mit Drehung als Deckoperation besitzen (Tetartoedrien 1. Art, Enantiomorphien, Hemimorphie des monoklinen Systems, trikline Hemiedrie). In all diesen Klassen gibt es aber auch Kristalle, die keine optische Aktivität mittels unserer Hilfsmittel erkennen lassen.

Wenn Molekelarten in Lösungen oder in der Schmelze optisch aktiv sind, so kristallisieren sie im allgemeinen in einer der Klassen, die enantiomorphe Formen zulassen *(L. Pasteur)*. Es kann aber der Fall eintreten, daß eine Kristallart optisch aktiv ist, die zugehörige Lösung inaktiv. Ist die optische Aktivität in beiden Aggregatzuständen vorhanden, so ist sie (im festen Zustand mindestens zum Teil) auf den Molekelbau zurückzuführen. *Van't Hoff* und *Le Bel* fanden 1874 gleichzeitig, daß in optisch aktiven Kohlenwasserstoffverbindungen ein sogenanntes asymmetrisches Kohlenstoffatom vorkommt, das mit vier verschiedenen Atomen oder Radikalen abgesättigt ist. Asymmetrischer Molekelbau scheint überhaupt Grundbedingung für optische Aktivität in molekular dispersem Zustand zu sein. Zugehörige Kristalle können aber in ganz anderem Maße oder gar in anderem Sinne optisch aktiv sein, so daß dann angenommen werden muß, daß noch ein auf die Kristallstruktur bezüglicher Faktor hinzukommt, der im Einzelmolekül nicht vorhanden ist. Dies ist notwendige Annahme, wenn nur in kristallisiertem Zustand optische Aktivität auftritt. Nun hat *Reusch* gezeigt, daß ein ganz ähnliches Verhalten, wie es für rotationspolarisierende Kristallarten charakteristisch ist, sich einstellt, wenn dünne Blättchen optisch inaktiver Substanzen in bestimmtem Drehsinn schraubenförmig übereinander geschichtet werden. Schraubenförmige Anordnung der Molekeln (Schraubenachsen) kann offenbar den gleichen Effekt erzeugen, es ist dies ja nur die Übertragung des *Reusch*schen Versuches ins Kleinstdimensionale.

i) Allgemeine optische Eigenschaften der Kristalle

Mit dem Verhalten Licht gegenüber stehen nun auch einige allgemeine Eigenschaften der Mineralien in Verbindung. Ein Teil des Lichtes, das auf den Kristall fällt, wird, wie wir gesehen haben, reflektiert; ein Teil dringt in den Kristall hinein und wird kaum, partiell oder aber total absorbiert. Von der Reflexion hängt der Glanz ab.

Die Reflexion ist umso besser, der Glanz umso höher, je glatter und ebener die reflektierende Fläche ist. Deshalb auch der früher erwähnte Zusammenhang mit der Güte der Spaltbarkeit. Ist das Mineral opak, das heißt stark absorbierend, und der Glanz ein hoher, so entsteht (wie bei Metallen und Erzen) der sogenannte *Metallglanz*. Sehr lebhafter Glanz an durchsichtigen Mineralien wird *Diamantglanz* genannt. *Glasglanz* ist gewöhnlicher Glanz, wie ihn Fensterglas aufweist. *Fettglanz* an unregelmäßigen Bruchflächen ist oft auch bei mikroskopisch inhomogenen (feinste Einschlüsse) Substanzen wahrnehmbar. Fehlt jeglicher Glanz, so spricht man von *matten* oder *erdigen Mineralien*. Sind im Kristall parallel der Grenzfläche Inhomogenitäten, beispielsweise Blätterdurchgänge von Spaltflächen vorhanden, so wird ein Teil des eindringenden Lichtes an diesen Stellen reflektiert. Es interferieren diese Wellen mit den an der Grenzfläche direkt zurückgeworfenen, wobei Interferenzfarben entstehen (Irisieren). Sogenannter *Perlmutterglanz* ist meist mit *Irisieren* verbunden. Die Interferenzfarben werden auch an dünnen Schichten wahrgenommen, wobei die an der äußeren Grenzfläche reflektierten Strahlen mit den an der inneren Grenzfläche reflektierten (die ja infolge Durchganges durch den Kristall einen Gangunterschied erhalten haben) zur Interferenz gelangen. Zersetzungshäutchen oder Oxydationshäutchen, die Kristallflächen bedecken, bedingen die auf analoge Weise zustande kommenden *Anlauffarben*. Auch an Sprüngen treten innere Reflexionen mit Irisierungserscheinungen auf.

Diffuse Reflexionen, die von Einschlüssen, Hohlräumen, Rissen usw. ausgehen, bedingen das *Glaukisieren* oder *Blauschillern* und das *Labradorisieren*, wie es besonders für einige Feldspate charakteristisch ist. Bei bestimmter Orientierung dieser Inhomogenitäten entstehen *Lichtscheine* und *Lichtfiguren* (Asterismus von Saphir usw.). Feinfaserige Textur hat den *Seidenglanz* zur Folge (Fasergips, Asbest usw.).

Bei den *Farben* ist zu unterscheiden zwischen den Reflexionsfarben des Metallglanzes und den gewöhnlichen Absorptionsfarben.

Bei den metallischen Farben unterscheidet man:

kupferrot (Kupfer Cu, Breithauptit NiSb);
licht kupferrot (Kupfernickel NiAs);
zwischen kupferrot und bronzegelb (z. T. Bornit $[Fe_2S_6]Cu_6$);
bronzegelb (Magnetkies $nFeS \cdot mS$);
messinggelb (Kupferkies = Chalkopyrit $[Fe_2S_4]Cu_2$);
zwischen messinggelb und speisgelb (Millerit NiS);
speisgelb (Pyrit FeS_2, mit Stich ins Grünliche: Markasit FeS_2);
goldgelb (Gold Au);
tombakbraun (als Anlauffarbe bei Magnetkies);

eisenschwarz (Polybasit $[SbS_6]Ag_9$, Enargit $\left[\begin{smallmatrix}AsS_3\\AsS_5\end{smallmatrix}\right]Cu_6$, Wolframit $[WO_4](Fe, Mn)$; Hausmannit $[Mn_2O_4]Mn$, Magnetit $[Fe_2O_4]Fe$, Chromit $[Cr_2O_4]Fe$, Franklinit $[Fe_2O_4]Zn$, Braunit Mn_2O_3. Rutil z. T. als Nigrin TiO_2, Kassiterit z. T. SnO_2).

zwischen eisenschwarz und stahlgrau (Graphit C, Pyrolusit MnO_2, Silberglanz Ag_2S, Hämatit z. T. Fe_2O_3, Miargyrit $[SbS_2]Ag$, Antimonfahlerz $\left[\begin{smallmatrix}SbS_4\\SbS_3\end{smallmatrix}\right](Cu_2, Ag_2, Fe, Zn)_4$, Manganit $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, Ilmenit $FeTiO_3$).

zwischen eisenschwarz und bleigrau (Kupferglanz Cu_2S, oft blau angelaufen, Stephanit $[SbS_4]Ag_5$);

stahlgrau (Jamesonit $\left[\begin{smallmatrix}SbS_2\\SbS_3\end{smallmatrix}\right]Pb_2$, Zinckenit $[Sb_2S_4]Pb$, Safflorit $(Co, Fe)As_2$):

rötlich blaugrau (Molybdänglanz MoS_2, Bleiglanz PbS, Pyrargyrit z. T. $[SbS_3]Ag_3$, Rutil z. T. TiO_2);

bleigrau (Antimonit Sb_2S_3 oft bunt angelaufen, Clausthalit PbSe, Allemontit AsSb mit Stich ins Zinnweiß, Silberfahlerz, Arsen As mit Stich ins Zinnweiß);

zinnweiß (Quecksilber Hg, Sylvanit $AuTe_2 \cdot AgTe_2$, Tellur Te, Wismutglanz Bi_2S_3, Altait PbTe, Antimon Sb, Arsen As (z. T.), Speiskobalt $CoAs_2$, Chloanthit $NiAs_2$, Arsenkies $[AsS]Fe$);

silberweiß (Silber Ag, Dykrasit Ag_2Sb, oft dunkel angelaufen);

rötlich silberweiß (Wismut Bi, Linneit Co_3S_4, Glanzkobalt CoAsS).

Die nicht metallisch gefärbten Mineralien werden in eigenfarbige, idiochromatische, und durch Pigmente oder Beimengungen gefärbte, allochromatische eingeteilt. Bei total geringer Absorption sind sie durchsichtig, sonst halbdurchsichtig oder bloß kantendurchscheinend. Die Farbe der allochromatischen Mineralien ist oft besonders leicht veränderlich. Erhitzung, Bestrahlung mit Radium- oder Röntgenlicht kann von großem Einfluß sein. Es können dabei chemische Veränderungen im Pigment oder auch nur physikalische Veränderungen (Änderung der Teilchengröße) vor sich gehen. Die Natur des Pigmentes ist in den seltensten Fällen mit Sicherheit erkannt worden, da schon sehr kleine Beimengungen eine erhebliche Wirkung auf die Absorptionsfähigkeit des Lichtes ausüben können. In einigen Fällen rührt jedoch die Färbung von bereits mikroskopisch wahrnehmbaren Einlagerungen gefärbter Mineralien her (z. B. Rotfärbung der Feldspäte infolge eingelagerter Hämatitblättchen). Die idiochromatischen Mineralien (z. B. Schwefel, Rotbleierz, Rhodochrosit, Pyrit) sind von Natur aus gefärbt, die Farbe ist hier eine wesentliche Eigenschaft der Kristallart. Mineralien, die Mischungen verschiedenfarbiger Verbindungen darstellen, zeigen naturgemäß starke Abhängigkeit der Farbe vom Mischungsverhältnis. Manche Färbungen an sich farbloser Substanzen beruhen auf kleiner (isomorpher) Beimengung solcher verwandter farbiger Substanzen.

In der Mischkristalle bildenden Reihe der Karbonate sind beispielsweise folgende Eigenfarben vorhanden:

$[CO_3]Mn$ (Rhodochrosit) = rosa,
$[CO_3]Fe$ (Siderit) = gelb,
$[CO_3]Co$ = rot,

$[CO_3]Zn$ (Smithsonit) = grünlich,
$[CO_3]Cd$. = orange,
$[Co_3]Cu$ = blau.

Oft ändert sich bei isomorphen Reihen *(Nietzki)* die Farbe mit steigendem Molekulargewicht der ersetzenden Teile von rot nach violett hin.

Farblose Mineralien liefern beim Zerreiben ein weißes Pulver, auch das Pulver der allochromatisch gefärbten Mineralien ist meistens bedeutend heller, ja farblos. Stark idochromatisch gefärbte Mineralien liefern ein charakteristisch farbiges Pulver. Man nennt diese Farben Strichfarben und erzeugt sie durch Streichen des Minerals auf einer rauhen Porzellanplatte. Die Strichfarben stellen ein wichtiges diagnostisches Hilfsmittel dar. (Strich der Mineralien in der Bestimmungstabelle.) Alle die hier erwähnten Eigenschaften, wozu noch der bereits Seite 7 erwähnte makroskopisch wahrnehmbare Pleochroismus bei optisch anisotropen idiochromatischen Mineralien kommt, spielen eine große Rolle für die Bewertung der Kristalle als Edelsteine oder Halbedelsteine. Ein guter Edelstein muß außerdem eine relativ hohe Härte besitzen, am besten größer als 7 (Quarz), damit er nicht durch Staub und Sand abgeschliffen wird. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, seien hier einige Edelsteine mit ihren Farbvarietäten und Benennungen zusammengestellt.

Diamant (C), an sich farblos, hoher Glanz, hohe Lichtbrechung, Härte 10, kubisch holoedrisch oder hemimorph (farblos, schwach gelblich, grünlich, selten rötlich oder bläulich gefärbt; schwarz = Carbonados).

Korund (Al_2O_3), an sich farblos, Härte 9, rhomboedrisch holoedrisch (rot = Rubin, blau = Sapphir, grün = orientalischer Smaragd, gelbgrün = orientalischer Chrysolith, gelb = orientalischer Topas, morgenrot = orientalischer Hyazinth, violett = Violettrubin, farblos = Leukosapphir).

Chrysoberyll ($[Al_2O_4]Be$), Härte $8\frac{1}{2}$, rhombisch holoedrisch (grün, meist mit Stich ins gelbliche = Chrysoberyll, oft mit Lichtschein; dunkelgrasgrün bis smaragdgrün = Alexandrit, oft mit deutlichem Pleochroismus, bei künstlicher Beleuchtung blutrot bis violett).

Spinell (wechselnde Zusammensetzung $[R_2^{III}O_4]R^{II}$, meist durch isomorphe Beimengungen gefärbt), Härte 8, kubisch holoedrisch (rot = Rubinspinell, rosenrot = Balasrubin, violettrot = Almandinspinell, gelbrot = Rubicell oder Essigspinell).

Topas ($[SiO_4(F, OH)_2]Al_2$), an sich farblos, Härte 8 (gelb, weingelb, safrangelb bis farblos = Topas, lichtblau = sibirischer oder taurischer Topas, dunkler lichtblau = brasilianischer Topas, rosafarben = Rosatopas).

Beryll $\left([SiO_4 \cdot SiO_2]_3 {}^{Al_2}_{Be_3}\right)$, an sich farblos, Härte 8, hexagonal holoedrisch, grün = Smaragd, hellblau bis grünlichblau = Aquamarin, goldgelb = Goldberyll.

Zirkon ($ZrSiO_4$), an sich farblos, Härte $7\frac{1}{2}$, tetragonal holoedrisch, rotgelb = Hyazinth.

Granat (wechselnde Zusammensetzung $\left[SiO_4\right]_3 {}^{R_2^{III}}_{R_3^{II}}$), meist durch isomorphe Beimengungen gefärbt, Härte $7-7\frac{1}{2}$, kubisch holoedrisch (gelbrot = Hessonit

oder Kaueelstein, dunkelrot = Almandin, blutrot = Pyrop, Kaprubin, grün = Demantoid und Uwarowit).

Turmalin (kompliziertes und variables Al-B-Silikat), teils an sich gefärbt, Härte 7—7½, rhomboedrisch hemimorph (farblos = Achroit, rot = Rubellit, grün = gewöhnlicher Edel-Turmalin, blau = Indigolith, hellbraun = Dravit, stark pleochroitisch).

Quarz (SiO_2), an sich farblos, Härte 7, rhomboedrisch enantiomorph (farblos = Bergkristall, rauchbraun = Rauchquarz oder Rauchtopas, violett = Amethyst, gelb = Citrin = Goldtopas, in derber Form milchig weiß = Milchquarz, blau mit Einschlüssen = Sapphirquarz, rot durch Eisenoxyde = Eisenkiesel, rot durch Mn-Verbindungen = Rosenquarz, lauchgrün durch Hornblendenadeln = Prasem, grünlichgrau bis braun durch Amianthnadeln = Katzenauge; mit eingelagertem Glimmer und Hämatitschüppchen = Aventurin).

Olivin ($[SiO_4](Mg, Fe)_2$), Härte 6½, rhombisch holoedrisch (grün = Chrysolith).

Dioptas $[SiO_4]CuH_2$, Härte 5, rhomboedrisch paramorph (grün = Dioptas).

Feldspate (Alkalifeldspate und Plagioklase), Härte 5, monoklin und triklin; farbloser durchsichtiger Kalifeldspat, oft etwas irisierend = Adular; mit Lichtschein senkrecht zu (100) = Mondstein; spangrüner Mikroklin = Amazonenstein = Amazonit; Oligoklas mit eingelagerten Hämatitschüppchen = Sonnenstein; labradorisierende (glaukisierende) Plagioklase.

Nach *Doelter* seien über das Verhalten dieser Farben Temperaturänderungen und Bestrahlungen gegenüber einige Angaben gemacht.

Die Diamantfarben sind hohen Temperaturen gegenüber sehr widerstandsfähig. Durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen wird weißer Diamant bräunlich. Die Smaragdfarbe wird durch Temperaturerhöhung nicht verändert. Auch Radiumstrahlen und ultraviolette Strahlen sind wirkungslos. Aquamarin und Goldberyll werden beim Erhitzen entfärbt. Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen färben Aquamarin mehr bläulich. Topase verblassen bei Temperatursteigerung, oft tritt beim Erkalten eine Rosafarbe auf (brasilianische Topase). Röntgen- und Radiumstrahlen erzeugen bei farblosem Topas gelbliche bis orangefarbene Töne.

Turmaline verändern sich beim Erhitzen (Oxydation) dauernd oder auch bloß vorübergehend. Roter Spinell wird nur vorübergehend verändert. Alle Quarzvarietäten mit färbendem Pigment werden beim Glühen heller, Amethyst und Citrin werden trübweiß. Mit Radium bestrahlt, nehmen die entfärbten Quarze rasch die ursprüngliche Farbe wieder an, wobei die ursprünglich blasseren Varietäten oft dunkler gefärbt werden. Rubin wird beim Erhitzen grün, beim Erkalten nimmt er die ursprüngliche Farbe wieder an, blauer Sapphir wird beim Glühen an Luft farblos oder doch heller gefärbt, mit Radium bestrahlt wird er, wenn die Färbung nicht tief ist, gelb. Farblose Zirkone werden oft durch Radiumstrahlen hyazinthfarben, der Temperaturänderung gegenüber verhalten sich Hyazinthe verschieden.

k) Fluoreszenz und Phosphoreszenz

Es ist mehrfach von der Absorption der Lichtenergie gesprochen worden. Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie kann natürlich die absorbierte Energie nur in eine andere umgewandelt worden sein. Man findet nun sehr häufig eine Umwandlung in Wärmestrahlung, das heißt in eine Strahlenart mit größerer Wellenlänge. Umgekehrt kann zugeführte Energie in Form für das Auge nicht mehr sichtbaren Lichtes

vom Kristall in erkennbare Lichtenergie umgewandelt werden. Die Gesamtheit der Erscheinung der Transformation irgend welcher Energiearten in Lichtenergie durch Kristalle wird Lumineszenz genannt. Erfolgt sie durch Bestrahlung, ist sie also bloß eine Veränderung der Wellenlängen, so spricht man von Photoluminescenz. Die Fluoreszenz hält nur so lange an, als die Bestrahlung wirksam ist, die Phosphoreszenz wirkt nach. Manche allochromatisch gefärbten Fluorite (CaF_2), z. B. die von Alston in Cumberland, die im durchgehenden Licht grün, im auffallenden blau erscheinen, sind fluoreszierend (daher der Name Fluoreszenz). Der Fluorit sendet also bei Bestrahlung blaues Licht aus. Besonders die ultravioletten Strahlen sind dabei wirksam. Optisch anisotrope Kristalle mit Fluoreszenzerscheinungen senden teilweise polarisiertes Fluoreszenzlicht aus *(Grailich, Lommel, Maskelyne).* Ziegelrote Fluoreszenz dieser Art erregen manche Calcite, blaue und rotviolette der Beryll. Unter den isotropen fluoreszierenden und phosphoreszierenden Mineralien müssen außer Fluorit noch Sodalith (orangefarben), Nosean, Hauyn genannt werden. Auch Diamant leuchtet im Dunkeln, wenn er vorher bestrahlt wird. Beim Sodalith erregt ferner ultraviolettes auffallendes Licht grünes Licht.

Für manche Troostitkristalle $[SiO_4]Zn_2$, sind Wellenlängen von $2200—3400 \cdot 10^{-8}$ cm besonders leicht transformierbar.

Durch Reibung leuchtend (Triboluminieszenz) werden manche Zinkblenden (ZnS), besonders solche von Mexiko.

Ein Aufleuchten beim Kristallisieren (Kristallolumineszenz) ist experimentell mehrfach wahrgenommen worden. Chemische Umsetzungen, beispielsweise Oxydationen, sind besonders für Verwesungs- und Verfaulungsprozesse organischer Substanzen kennzeichnend. Lumineszenz durch Einwirkung von Kathodenstrahlen ist u. a. bei Calcit, Chabasit, Korund, Anglesit, Orthoklas, Turmalin, Topas, Wulfenit, Anatas, Vesuvian, Zirkon, Beryll, Phosgenit, Scheelit, Apatit nachgewiesen worden. Unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen lumineszieren z. B. Fluorit, Cölestin, Baryt, Strontianit, Apatit, Scheelit, Diamant, Cerussit, Anglesit.

Durch elektrische Entladungen werden Sapphir und Diamant leuchtend. Die sogenannte *Sidot*sche Blende (Wurtzit ZnS) lumineszíert bei Radiumbeleuchtung. In fast allen diesen Fällen scheinen die Eigenschaften an sich nicht den Kristallarten zuzukommen, sondern den Beimengungen. Wenigstens ist eine ausgesprochene Abhängigkeit der Intensität vom Fundort der Kristalle erkennbar.

13. Kristallstrukturbestimmungen mit Hilfe der Röntgenstrahlen (Kristalloptik der Röntgenstrahlen)

Gewöhnliches Licht ist eine Strahlungsart mit Wellenlängen von der Größenordnung $1000 \cdot 10^{-8}$ cm. Es sind durchwegs die Größenverhältnisse in 10^{-8} cm, das heißt in Angström-Einheiten, angegeben worden, weil, wie schon früher bemerkt wurde, die Atomabstände und kleinsten Identitätsabstände in Kristallraumgittern zu 10^{-8} cm zu veranschlagen sind. Wir sehen daraus, daß die Wellenlänge des gewöhnlichen Lichtes als 1000faches dieser Abstände riesenhafte Dimensionen der Feinstruktur der Materie gegenüber besitzt. Es ist daher auch nicht zu erwarten, daß optische Erscheinungen unmittelbar über den strukturellen Bau der Kristalle Aufschluß geben können. Da auf die Wellenlänge des Lichtes viele Hundert Moleküle entfallen, stellt, wie *Ewald* sagt, das beobachtbare Feld nur eine großzügige „Dünung" dar, die durch Mittelung erhalten wird. Die Theorie der Kristalloptik läßt sich aber so allgemein entwickeln, daß sie auch die Erscheinung umfaßt, welche auftreten müssen, wenn die Wellenlängen nahezu von der Dimension der Atomabstände werden. Dann kommen offenbar Lage und Anordnung der Atome so direkt zur Geltung, daß es möglich sein muß, aus den resultierenden Phänomenen auf sie zurückzuschließen.

Nun gibt es tatsächlich eine dem gewöhnlichen Licht nahe verwandte Energieart, die als Strahlenenergie Wellenlängen von der Größenordnung 10^{-8} bezw. 10^{-9} cm besitzt, es sind die Röntgenstrahlen oder das Röntgenlicht.

Es war 1885, als *W. C. Röntgen* diese Strahlen entdeckte. Lange blieb es unsicher, ob die Röntgen- oder X-Strahlen Wellennatur besitzen. Da als Beweis dafür immer Interferenz- und Beugungserscheinungen gelten, suchte man künstlich derartige Erscheinungen wachzurufen (*Haga, Wind, Pohl, Barkle* usw.). Die Versuche mußten im großen und ganzen an der Kleinheit der Wellenlänge des Röntgenlichtes scheitern. Beugungsgitter müssen ja selbst kommensurable Dimensionen mit den Wellenlängen besitzen. Da kam *M. Laue* 1912 auf den Gedanken, die Kristallgitter als Beugungsgitter zu verwenden. Die Versuche wurden von *Friedrich* und *Knipping* ausgeführt, sie wiesen Interferenzerscheinungen zweifellos nach und bewiesen so einerseits die Wellennatur des Röntgenlichtes, anderseits die raumgitterartige Struktur der Kristalle. Die Versuche führten aber viel weiter. Besonders *W. H.* und *W. L. Bragg* zeigten, wie die Art der Interferenzerscheinungen gestattet, die Struktur der Kristalle zu bestimmen. Eine eingehende Theorie der Kristalloptik der Röntgenstrahlen stammt von *P. P. Ewald* (1918), eine systematische Untersuchung, wie Kristallstrukturen mit Hilfe der Interferenzerscheinungen bestimmt werden können, vom Verfasser (1918/19).

Aus dem Elementarunterricht in Physik ist bekannt, daß Licht, das durch einen sehr feinen Spalt dringt, sich scheinbar nicht mehr nur geradlinig fortpflanzt, daß es gebeugt wird. In einfachster geometrischer Weise läßt sich die Erscheinung so erklären, daß von jedem Teilchen im Spaltgebiet nach allen Richtungen sekundäre Strahlen aus-

gehen, daß also jedes Teilchen zur Lichtquelle wird. Werden nun die hinter dem Spalt nach allen Seiten sich fortpflanzenden Strahlen auf einem Schirm aufgefangen, so gelangen Strahlen zur Interferenz, die der Breite des Spaltbildes und der Neigung zur Auffangebene gemäß verschieden lange Wege zurückgelegt haben (Fig. 448).

Denken wir uns den Schirm genügend weit (theoretisch unendlich weit) von der Spaltöffnung entfernt, so können die in einem Punkt sich treffenden Strahlen als parallel angenommen werden. Zu jeder vom Zentralpunkt gleichen Entfernung gehören parallele Strahlenbündel gleicher Neigung.

Findet sich zu jedem Strahl ein solcher mit dem Gangunterschied von $\frac{\lambda}{2}$ (und das ist der Fall, wenn der Gangunterschied der Randstrahlen $2n\frac{\lambda}{2}$ ist), so löschen sie sich gegenseitig aus, es herrscht an dem Auffangschirm an dieser Stelle Dunkelheit. Ist der Gangunterschied der Randstrahlen $\frac{(2n+1)\cdot\lambda}{2}$, so vernichten sich nur die äußersten Strahlen im Auftreffpunkt des Bündels, daher herrscht dort eine gewisse Helligkeit. Es entsteht somit auf dem Schirm ein verbreitertes Bild des Spaltes, das aus hellen und dunklen Streifen (monochromatisches Licht vorausgesetzt) besteht (Interferenzfransen). Die Maxima und Minima der Intensität stehen in einfacher Beziehung zur Spaltbreite d, der Wellenlänge λ und dem Neigungswinkel der gebeugten Strahlen in bezug auf die Primärrichtung des auffallenden Lichtes (α). Ist $d \sin \alpha = n\lambda$, wo n eine ganze Zahl ist, so ist ein Intensitätsminimum vorhanden, ist $d \sin \alpha = \frac{(2n+1)}{2}\lambda$, so ist ein Intensitätsmaximum vorhanden (Fig. 448). Bei bekanntem λ läßt sich somit aus α, das heißt der Lage der Interferenzstreifen, die Spaltbreite bestimmen. Die Spaltbreite darf die Dimensionsverhältnisse von λ nicht wesentlich überschreiten. Ist sie zu groß, so führt die Rechnung zu dem Ergebnis, daß alle abgebeugten Strahlen sich durch Interferenz vernichten, also nur die geradlinige Fortpflanzung bemerkbar ist. Handelt es sich um ein ganzes System von Spalten, ein Gitter, so treten, wenn D der Abstand zweier kleinen Spalten ist, Intensitätsmaxima auf für $D \sin \alpha = n\lambda$. Röntgenstrahlen

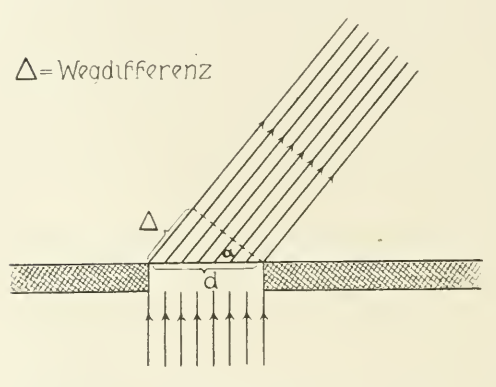


Fig. 448. Gangunterschied von Beugungsstrahlen.

und Spaltbreiten der Kristallgitter stehen gerade im richtigen Verhältnis zueinander. Die Sachlage kompliziert sich hier dadurch, daß ein dreidimensionales Spaltgitter vorliegt. *Bragg* hat gezeigt, daß eine einfache geometrische Veranschaulichung alles Wesentliche der Interferenzerscheinungen zum Ausdruck bringt. Wir wollen uns mit der Erläuterung dieser begnügen.

Im Kristallgitter folgen, wie wir früher gesehen haben, senkrecht zu irgend einer Richtung Serien von Netzebenen aufeinander, beziehungsweise von mit Massenpunkten besetzten Ebenen, und diese Serien wiederholen sich in um so größeren Identitätsabständen, je einfacher die Indizes der Ebenen sind. Gleichzeitig sind solche Ebenen auch die am stärksten mit Massenteilchen belasteten. Es lassen sich nun die Interferenzerscheinungen von Röntgenlicht an Kristallen so auf-

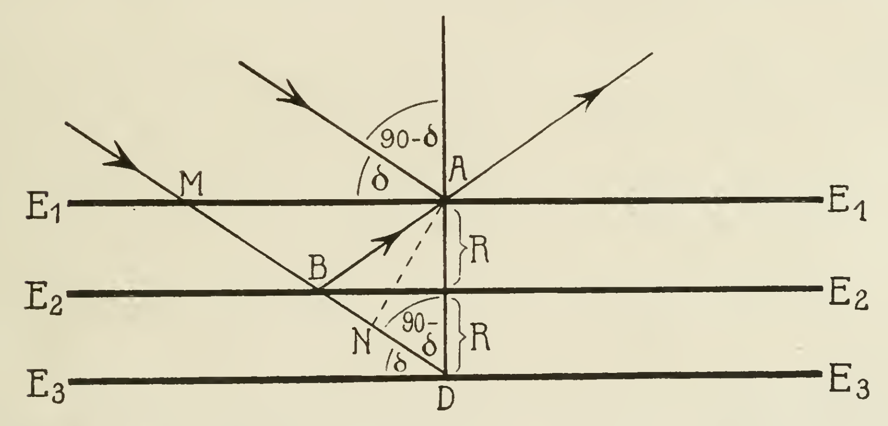


Fig. 449. *Bragg*sche Erläuterung der Entstehung der Interferenz beim Durchgang von Röntgenlicht durch einen Kristall. E_1, E_2, E_3 = gleichbelastete Massenebenen.

fassen, als ob die Massenebenen als Spiegel wirksam wären, wobei wegen der Aufeinanderfolge der Ebenen und der fortgesetzten Reflexion der wenigstens teilweise eingedrungenen Röntgenstrahlen eine Interferenz erfolgt. Die Erscheinung ist somit durchaus analog der Interferenzerscheinung bei Reflexion an dünnen Schichten (Anlauffarbe usw. siehe Seite 278).

Es seien in Fig. 449 $E_1 E_1$, $E_2 E_2$, $E_3 E_3$ drei gleichbelastete Massenebenen eines Kristalles, auf den Röntgenstrahlen im Neigungswinkel δ fallen. Der in A auf Ebene $E_1 E_1$ reflektierte Strahl interferiert mit dem von B an Ebene $E_2 E_2$ reflektierten Strahl. Wenn dieser in A ankommt, besitzt er eine Phasendifferenz, die, wenn keine Änderung in der Geschwindigkeit erfolgt ist, lediglich von der Wegdifferenz abhängt. Diese Wegdifferenz wird durch die Differenz BA — BN gemessen (wobei $AN \perp MD$). Da BA = BD ist, ist die Wegdifferenz = ND = 2 R sin δ,

wobei R die Periode der Wiederholung der gleichbelasteten Ebenen darstellt. Ist nun, von dieser Auffassung ausgehend, $2 R \sin \delta = n \lambda$ (n irgend eine ganze Zahl), so muß maximale Intensität der interferierenden Reflexionswellen entstehen (Interferenzmaximum). Lassen wir daher ein Bündel von parallelem Röntgenlicht bestimmter Wellenlänge auf einen Kristall unter verschiedenen Winkeln zu einer stark belasteten Massenebenenserie auffallen, und untersuchen wir die Intensitätsverhältnisse der gebeugten Strahlen, so ergeben die Intensitätsmaxima nach der oben eingeschriebenen Gleichung die Massenebenenabstände R, die sogenannten Röntgenperioden. Eine wichtige Strukturgröße ist bestimmbar.

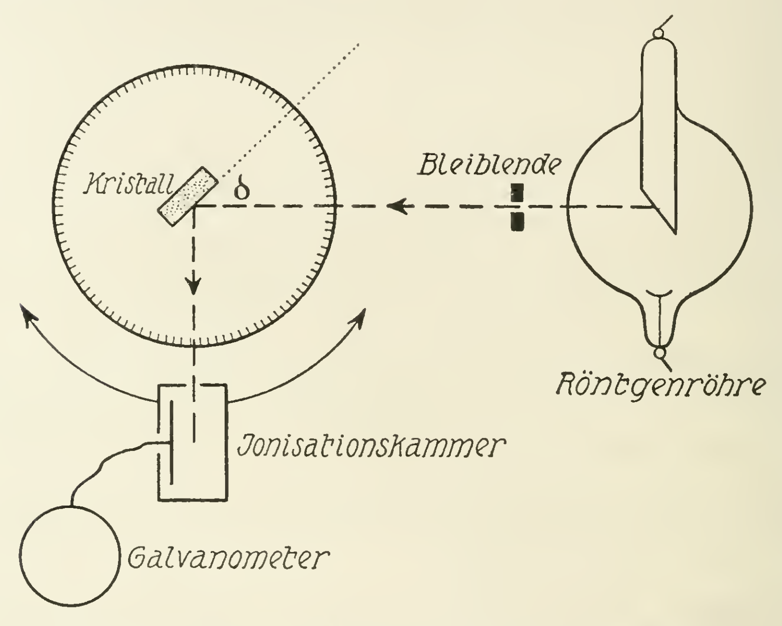


Fig. 450. Schema der *Bragg*schen Methode der Bestimmung der Winkel maximaler Interferenz beim Durchgang von Röntgenlicht durch eine Kristallplatte.

Die Intensität wird mittels des Ionisationsvermögens der Röntgenstrahlen beziehungsweise der Leitfähigkeit der Gase in einer Ionisationskammer gemessen. Figur 450 zeigt schematisch die Versuchsanordnung von *Bragg*. Die Blende dient zum Abblenden der Röntgenstrahlen, der Kristall ist justiert und zentriert auf einem Goniometer drehbar beweglich. Die Ionisationskammer kann um den Kristalldrehpunkt ebenfalls zentrisch bewegt werden, so daß für jeden Einfall- und Ausfallwinkel die Intensität bestimmbar ist. An Stelle der Ionisationskammer hat *de Broglie* zuerst einen photographischen Film angewandt. Intensitätsmaxima ergeben, in Anwendung der oben hingeschriebenen Formeln, zunächst

$$\frac{\lambda}{2 \sin \delta} = \frac{R}{n}.$$

Dem kleinsten δ entspricht $n = 1$ (Interferenz in 1. Ordnung), dann ist $R = \frac{\lambda}{2 \sin \delta}$.

Es ist, wenn keine weiteren Komplikationen im strukturellen Bau vorhanden sind, die Intensität der Reflexion n^{ter} Ordnung im allgemeinen etwa proportional $\frac{1}{n^2}$.

Die Intensität ist fernerhin abhängig von der Belastung der reflektierenden Massenebenen. Es scheint durch die bis jetzt bekannten Daten gerechtfertigt, die Reflexionsintensität dem Quadrat der pro Flächeneinheit auf der Ebene vorhandenen Masse, also dem Quadrat der Belastung, proportional anzunehmen. Dabei ist noch nicht sicher,

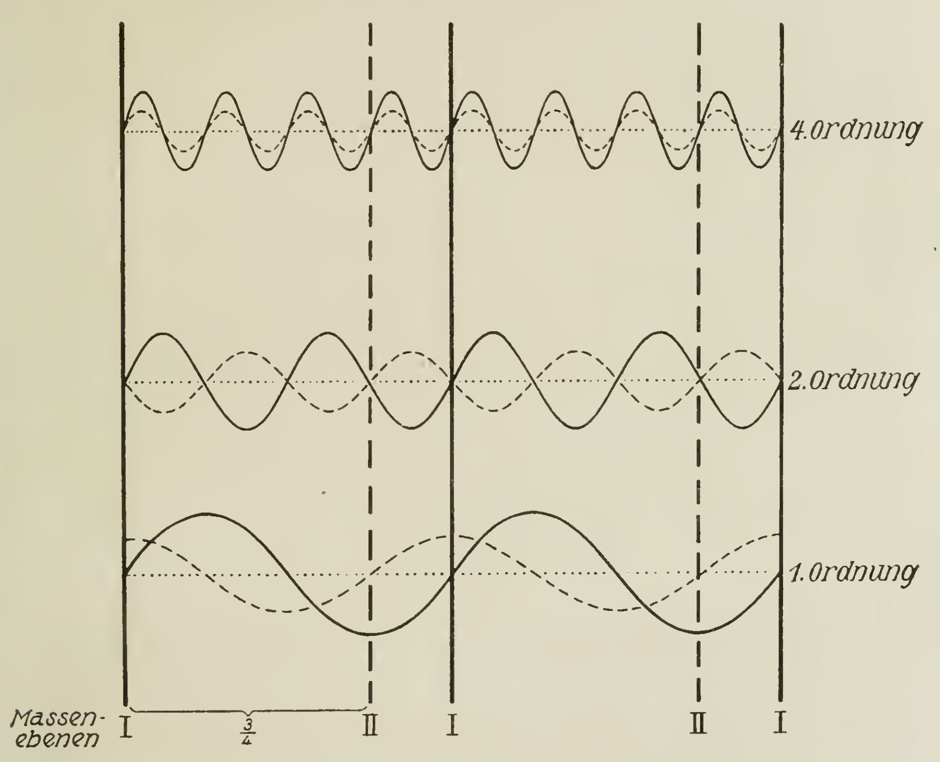


Fig. 451. Interferenz bei Reflexionen an Zwischenebenen.

ob die Masse dem Atomgewicht oder der positiven Elektronenzahl (bezw. Ordnungszahl der Elemente) gleichzusetzen ist, was zu merklichem Unterschied führt, wenn statt der Atome Ionen auftreten. (*Debye* und *Scherrer* haben letzteres angenommen und einerseits größere Übereinstimmung bekommen, anderseits ionenartige Struktur bei NaF dadurch wahrscheinlich gemacht.)

Nun folgen aber im allgemeinen in einem Kristall nicht nur in gleichen Abständen gleichbelastete Massenebenen aufeinander, sondern es wiederholen sich periodisch ganze Ebenenserien, innerhalb derer verschiedene Abstände oder verschiedene Belastungen oder beide zusammen sich vor-

finden. Betrachtet man beispielsweise die Struktur von Zinkblende (Seite 66 u. 172), so wird man leicht erkennen, daß parallel (100) Ebenen von Zn-Atomen mit Ebenen von S-Atomen regelmäßig abwechseln.

Die Formeln für die Abhängigkeit von λ und δ bei maximaler Interferenzintensität beziehen sich naturgemäß auch in diesem Fall auf die Periode R der gleichen Belastungsfolge. Es findet aber auch dann auf den Zwischenebenen Reflexion statt, und der Gangunterschied dieser Strahlen gegenüber den anderen ist durch den Abstand der zugehörigen Ebenen von den Hauptebenen bestimmt. Finden sich beispielsweise auf $\frac{3}{4}$ des Abstandes zweier stark belasteter Massenebenen schwächer belastete Zwischenebenen (Figur 451), so findet, wenn λ zu R angenommen wird[1]), deutlich eine Beeinflussung der Intensität (bezw. zunächst der Amplitude) durch Interferenz mit den Reflexionen an den Zwischenebenen statt. Ist $\lambda = \frac{R}{2}$ (2. Ordnung der Interferenz), so ist kein Zweifel, daß die Reflexionen durch gegenseitige Interferenz sich schwächen, weil sie mit entgegengesetzter Phase ankommen. Direkte additive Wirkung tritt auf, wenn $\lambda = \frac{1}{4}$ R ist usw. Es wird somit durch derart zwischengeschaltete Massenebenen die natürliche Abfolge in den Intensitäten verschiedener Ordnungen in angebbarer Weise gestört. Und diese Störung kann direkt über das Vorhandensein, die Belastung und die Abstände von zwischeneingelagerten Massenebenen, also den Bau der Ebenenserien, Aufschluß geben. Sie stellt das wichtigste Hilfsmittel für die Strukturbestimmung dar.

Die Gesamtintensität wird formelgemäß

$$J \sim \frac{1}{n^2} \left| \Sigma_m E_m \cdot e^{2i\pi \cdot \frac{X_m}{R}} \right|^2,$$

wo n die Ordnungszahl der Interferenz ist, die Summation sich über alle m-Ebenen einer Serie von der Periode R erstreckt, X_m ist die Verschiebungsstrecke der m ten Ebene als Teil von R. E_m ist die Belastung dieser Ebene. Nach *Debye* ist der an dieser Stelle stehende Faktor (prop. Amplitude) auch vom Beugungswinkel abhängig. e ist die Basis der natürlichen Logarithmen.

Da die Art der aufeinanderfolgenden Ebenenserien und die Belastungen auch von (hkl) abhängig sind, steht eine große Variabilität zur Verfügung, die zur Ausrechnung der Unbekannten genügen kann. Dazu kommt nun noch folgendes. Soweit bis jetzt bekannt ist, scheint (von Absorptionsgrößen, Temperatureinfluß usw. abgesehen) nur die Belastung für die Intensität der Reflexionen verantwortlich zu sein, Stellungsverschiedenheiten der Atome sind in den Interferenzerscheinungen nicht wahrnehmbar. Die Röntgenperioden sind daher bloß die Perioden der Wiederkehr gleich belasteter

---

[1]) Wir müssen bei der Betrachtung λ zu R für die 1. Ordnung annehmen, wenn wir die Interferenz ohne Rücksicht auf das Reflexionsphänomen studieren wollen. Unbeschadet dieser ad hoc gemachten Annahme gilt natürlich auf das Reflexionsphänomen bezogen die Gleichung $n\lambda = 2R \sin \delta$.

Ebenenfolgen; ob die Perioden zugleich Identitätsperioden sind (parallele Atomlagerung) oder nicht, ist gleichgültig. Diese Belastungs- oder Röntgenperioden zeigen nun ein für jedes Raumsystem charakteristisches Verhalten, sofern darin Massenteilchen allgemeinster Lage vorkommen.

An der Hand dieses Verhaltens läßt sich das Raumsystem irgend einer Kristallart mittels vom Verfasser hergestellter Bestimmungstabellen eruieren. Außerdem ist es möglich, in Richtung der kristallographischen Achsen die wirklichen Intensitätsabstände, also die absoluten Größen der Kanten der Elementarparallelepipede, zu bestimmen. Dann läßt sich in Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes und der *Avogadro*schen Zahl (siehe Seite 163) die Zahl der Molekeln und Atome einer bekannten Verbindung im Elementarparallelepiped angeben, woraus bereits hervorgeht, welche Punktzähligkeiten als Massenschwerpunkte in Betracht fallen.

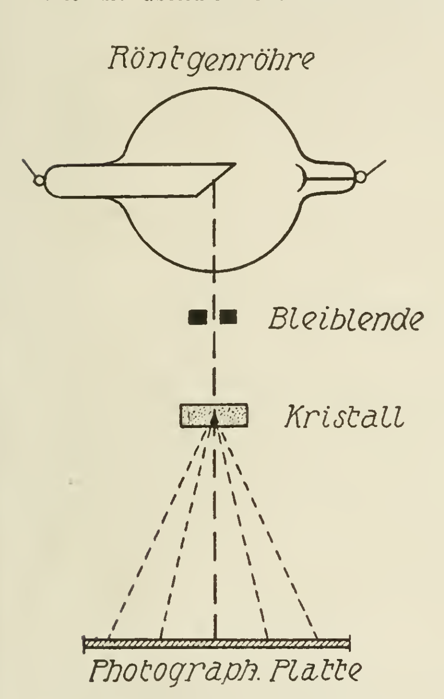


Fig. 452. Schema der Entstehung von *Laue*diagrammen. Durchgang von Röntgenlicht durch eine Kristallplatte.

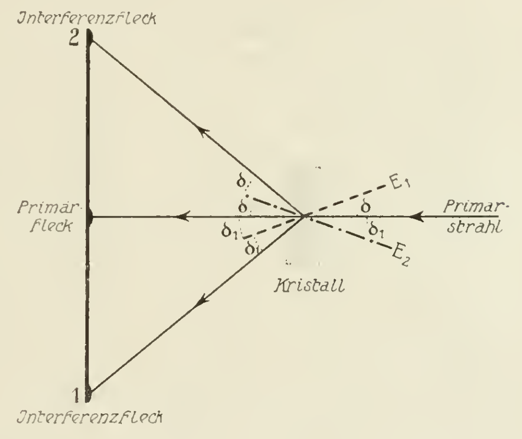


Fig. 453. Schema zur Erläuterung der Entstehung von *Laue*diagrammen. E_1 und E_2 stark belastete Massenebenen, 1 und 2 zugehörige Interferenzflecke.

Ein anderes Verfahren, die Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen an Kristallen sichtbar zu machen ist, das von *Laue* zuerst angewandte. Man verwendet dazu Röntgenlicht, das viele verschiedene Wellenlängen besitzt (weißes Röntgenlicht)[1], und läßt dieses durch eine genau orientierte Kristallplatte gehen. Die abgebeugten Röntgenstrahlen werden hinter dem Kristall auf einer (in einer Kassette eingeschlossenen) photographischen Platte aufgefangen. Da, wo Intensitätsmaxima sind, wird die Platte belichtet, es entstehen Schwärzungsflecken (siehe Fig. 452/453).

[1]) Röntgenlicht von kleinerer Wellenlänge heißt Röntgenlicht von größerer Härte. In einem kontinuierlichen Röntgenspektrum ist somit Röntgenlicht verschiedener Härte vorhanden.

Es wird im Kristall jede Massenebenenserie mit merklicher Intensität reflektieren, für die nach $\lambda = \frac{2 \mathrm{R} \sin \delta}{\mathrm{n}}$ ein λ vorhanden ist. Innerhalb des von der Platte aufgefangenen Streukegels liegen natürlich nur die Interferenzflecken derjenigen Ebenen, die mit dem einfallenden Strahlenbündel (Primärstrahl) einen kleinen Winkel bilden. Figur 453 zeigt, wie jedem Interferenzmaximum auf der Platte (Schwärzungsfleck) eine ganz bestimmte, die Reflexion verursachende Massenebenenserie zugeordnet werden kann. Je weniger geneigt die Massenebenenserie zum Primärstrahl ist, umso näher liegt der Interferenzflecken dem Primärfleck (Schwärzungsfleck entstanden durch die ungebeugt durchgehenden Primärstrahlen).

Der Winkel, den der vom Interferenzflecken nach dem Kristallmittelpunkt gezogene Strahl mit dem Primärstrahl bildet, ist 2δ, wenn δ der Winkel der zugehörigen Massenebene mit dem Primärstrahl ist. Mit merklicher Intensität reflektieren und spiegeln natürlich nur die stärker belasteten Massenebenen. Diese folgen im Kristall, wie wir wissen, diskontinuierlich aufeinander, so daß getrennte Interferenzflecken, ausgesprochene Maxima, auftreten. Jeder Interferenzfleck kann einem ganz bestimmten (h k l) zugeordnet werden. Die Stärke der Schwärzung gibt über die Intensität Aufschluß und gestattet so wieder Rückschlüsse auf die Belastungsgrößen, beziehungsweise die Verstärkung oder Schwächung durch den Bau der Ebenenserien in den betreffenden Richtungen. Die Auswertung der gefundenen Daten begegnet aber deshalb Schwierigkeiten, weil die Absorption, somit auch die Intensität der Röntgenstrahlen, auch von der Richtung, der Weglänge im Kristall, der Wellenlänge und anderen Größen abhängig ist, so daß ein direkter Vergleich der Intensitätsverhältnisse der einzelnen Flecken nicht möglich ist. Ein besonderes Verfahren muß ausgearbeitet werden, wobei nur diejenigen Flecken miteinander verglichen werden, für die alle Größen ungefähr gleich sind, die auf die Absorption Einfluß haben *(Schiebold)*.

Die Intensität der Reflexion ist auch von der Temperaturbewegung der Massenteilchen abhängig *(Debye)*, denn die Massenteilchen sind ja nicht fest verankert, sondern schwingen um die im Gitter angeordneten Ruhelagen. Diese Schwingungen sind umso ausgeprägter, je höher die Temperatur ist. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist eine individuelle Konstante. Steinsalz gibt schon bei 300^{0} keine Interferenzbilder (Lauediagramme) mehr, Quarz gibt noch bei 750^{0} Lauediagramme.

Es ist klar, daß, wenn die Richtung des Primärstrahles Richtung einer Symmetrieachse ist, oder wenn sie in einer Symmetrieebene gelegen ist, dann auch die Massenebenenverteilung eine um diese Richtung symmetrische sein muß. Daraus folgt weiter, daß das Interferenzmuster (das Lauediagramm) in solchen Fällen die Symmetrie ebenfalls aufweisen muß (siehe z. B. die Figur 454 a, b, c). Da es sich im allgemeinen um einen zentrosymmetrischen Vorgang handelt, lassen sich durch diese Symmetrieverhältnisse nur die 11 Seite 157 erwähnten Gruppen voneinander unterscheiden *(Friedel)*.

Eine dritte Methode der Kristallstrukturbestimmung ist von *Debye* und *Scherrer* ausgearbeitet worden. Sie eignet sich besonders zur Untersuchung eines feinstkristallinen Pulvers. Homogenes Röntgenlicht

wird angewandt und fällt in bestimmter Richtung auf eine Pastille von Kristallpulver, in der die Einzelindividuen regellos durcheinander liegen. Dann wird jede einigermaßen stark belastete Massenebenenserie irgendwo einen Winkel mit dem Primärstrahl bilden, der die maximale Interferenzintensität gestattet ($\sin \delta = \frac{n\lambda}{2R}$). Die gebeugten Strahlen gehen davon im Winkelabstand 2δ aus und werden auf einem zylindrischen Film aufgefangen. Hier entsteht Schwärzung, und die Schwärzungsintensität gestattet wiederum Schlüsse auf die Belastung. Mit Hilfe einer solchen Versuchsanordnung konnten beispielsweise *Scherrer* und *Debye* zeigen, daß Ruß nichts anderes als feinstes Graphitpulver ist. Manche sogenannten amorphen Mineralien erweisen sich in Wirklichkeit nach dieser Methode noch als bestimmt kristallin gebaut.

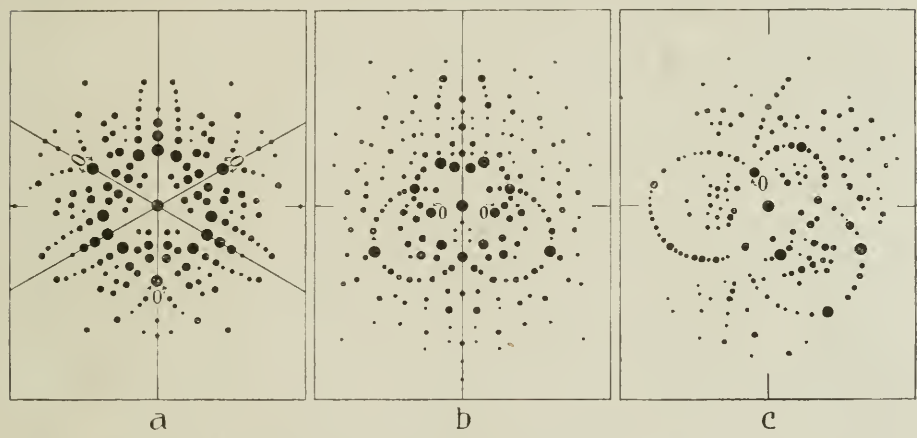


Fig. 454. *Laue*diagramme von Calcit (nach *E. Schiebold*).
a. nach der Basis (trisymmetrisch); b. nach $(20\bar{2}1)$, also einer Rhomboederfläche (monosymmetrisch); c. nach $(11\bar{2}2)$, also einer hexagonalen Bipyramide (asymmetrisch). Auf a entspricht beispielweise Fleck 0 Ebenen $\langle 40\bar{4}1 \rangle$; auf b entspricht beispielsweise Fleck 0 Ebenen $\langle \bar{4} \cdot 12 \cdot \bar{8} \cdot 1 \rangle$; auf c gehört Fleck 0 einer Fläche $(0\bar{1}11)$ an.

Mit Hilfe dieser drei und mit Hilfe anderer aus diesen abgeleiteten Methoden sind die Atomschwerpunktsanordnungen von bereits einer ganzen Reihe von Kristallen bestimmt worden. Manche Beispiele sind schon erwähnt worden. Die Raumgitterstruktur der Kristalle darf heute als Tatsache betrachtet werden, die Kristalle sind homogene Diskontinua. Die kleinsten Atomabstände sind von der Größenordnung 10^{-8} cm; ein Aufbau der Kristalle aus Ionen und Komplexen, nicht den Gesamtmolekülen als engeren Bausteinen, ist oft bemerkbar (z. B. Steinsalz Figur 353 Seite 199).

Es gibt daneben noch eine, hauptsächlich von *Cl. Schaefer* und seinen Schülern ausgearbeitete Methode, die die Zusammengehörigkeit von Atomen zu einem Komplex im Kristallgebäude dartut.

Es zeigen diese Komplexe nämlich Eigenschwingungen, die durch Reflexionsmessungen im Ultraroten bestimmt werden können (Reststrahlen).

Das Reflexionsvermögen für ultrarote Strahlen ist ein selektives. Bei gewissen Wellenlängen treten Maxima auf. Die Karbonate Rhodochrosit $[CO_3]Mn$, Siderit $[CO_3]Fe$, Smithsonit $[CO_2]Zn$, Magnesit $[CO_3]Mg$, Calcit $[CO_3]Ca$, Aragonit $[CO_3]Ca$, Dolomit $[CO_3]_2CaMg$, Strontianit $[CO_3]Sr$, Witherit $[CO_3]Ba$, Cerussit $[CO_3]Pb$ weisen beispielsweise im kurzwelligen ultraroten Gebiet bei Wellenlänge von ungefähr 70000, 110000 und $140000 \cdot 10^{-8}$ cm Reflexionsmaxima auf *(Schäfer* und *Schubert)*. Diese Wellenlängen werden harmonieren mit Eigenschwingungen einer Gruppe (Ion), die allen diesen Mineralien gemeinsam ist. Die gemeinsame Gruppe ist CO_3. Die Untersuchungen von *Rubens* und *Liebisch* haben auch im langwelligen ultraroten Gebiet Reflexionsmaxima nachgewiesen, die von Kristall zu Kristall verschieden sind. Es werden dafür Schwingungen verantwortlich gemacht, die den Raumgittern aller oder mehrerer Baugruppen gleichzeitig zukommen. Eine kleine Tabelle nach *Liebisch* und *Rubens* soll über das Verhalten verschiedener Kristalle ultrarotem Licht gegenüber Aufschluß geben.

Tabelle 18. Selektives Reflexionsvermögen im Ultraroten

	Schwingungsrichtung	Kurzwellige Reflexionsmaxima λ in 10^{-8} cm	Langwellige Reflexionsmaxima λ in 10^{-8} cm
Quarz SiO_2	ordentl.	85000; 87000; 89000; 90500; 128700;	197000; 275000
	außerordentl.	85000; 89000; 90500; 125200;	210000; 260000
Calcit $[CO_3]Ca$	ordentl.	113000	280000; 940000
	außerordentl.	64600; 69600; 141700	303000; 940000
Dolomit $[CO_3]_2CaMg$	ordentl.	114000	275000; 680000
	außerordentl.	69000	290000; 740000
Aragonit $[CO_3]Ca$	n_α	115500	365000; ? 500000; 850000
	n_β	64600; 670000; 141700	365000; ? 500000; ? 1000000
	n_γ	66500; 140600	340000; ? 500000; 880000
Cerussit $[CO_3]Pb$	n_α	120000	640000; 940000
	n_β	70400	640000;
	n_γ	72800	640000;
Baryt $[SO_4]Ba$	n_α	89300	620000; 970000
	n_β		610000; ? 1200000
	n_γ	83000	510000; ? 1300000
Coelestin $[SO_4]Sr$	n_α	88400	480000; 850000
	n_β	90500	585000; ? 1350000
	n_γ	83500	455000; 840000

Auch ultraviolette Eigenschwingungen wurden in manchen Kristallen nachgewiesen.

14. Piezoelektrizität und Pyroelektrizität

Werden Kristalle Streß unterworfen, so können sie bei fehlendem Symmetriezentrum polar elektrisch werden, das heißt, es treten in Richtung und Gegenrichtung verschiedene elektrische Potentiale auf

(Curie, Kundt, Voigt). Ist der Druck ein allseitig gleicher, so tritt die Erscheinung nur dann auf, wenn einseitige Richtungen, zum Beispiel polare Achsen vorhanden sind. Qualitativ lassen sich die Phänomene mittels der *Kundt*schen Bestäubungsmethode demonstrieren.

Ein feingepulvertes Gemenge von Schwefel (gelb) und Mennige (rot) wird durch ein engmaschiges Mousselinsieb auf den Kristall geblasen. Beim Durchgang durch das Netz wird durch Reibung Schwefel negativ, Mennige positiv elektrisch. Ist der Kristall an einem Ende positiv, am andern negativ aufgeladen, so sammeln sich die gelben Schwefelteilchen am positiven, die roten Mennigeteilchen am negativen Pole an.

Besitzen Kristalle eine einzigartige einseitige Richtung, so können auch in dieser Richtung durch bloße gleichmäßige Temperaturänderungen elektrische Potentialdifferenzen entstehen. Die dafür in Betracht fallenden Klassen sind bereits Seite 160 erwähnt worden. Derartige pyroelektrische Phänomene wurden am rhomboedrisch-hemimorphen Turmalin zuerst aufgefunden (*Linné* 1747, *Aepinus* 1756).

Nach *Rose* nennt man den positiven Pol der c-Achse den analogen, den negativen den antilogen. Bei etwas ungleichförmiger Temperaturänderung können pyroelektrische Erscheinungen auch an anderen Kristallen auftreten, besonders wenn polare Achsen (aber nicht einzigartige Achsen) vorhanden sind (beispielsweise beim trigonal enantiomorphen Quarz, dem pseudokubisch hemimorphen Boracit usw.). Übrigens ist auch an manchen zentrisch symmetrischen Substanzen durch *Hankel* und *Voigt* eine tensorielle Pyroelektrizität mit großer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen worden. Allerdings handelte es sich zum Teil um Mineralien, die gerne Aggregatstruktur aufweisen und deren Einzelteilchen vielleicht azentrisch sind. Die Theorie der pyroelektrischen Erscheinungen ist noch nicht als abgeklärt zu betrachten. Die piezoelektrischen Erscheinungen ordnen sich nach *Born* bereits in die Lehre von der Elektrodynamik der Kristallgitter ein.

Den Vorgängen analog wären die des Piezomagnetismus und des Pyromagnetismus, auf die, da noch keine einwandfreien Daten bekannt sind, hier nicht näher eingegangen werden soll.

15. Kristallmagnetismus

Großes Interesse im Hinblick auf die Struktur der kleinsten Kristallbausteine bieten die magnetischen Erscheinungen der Kristalle dar. Es gelten hier ganz ähnliche Gesetze wie für die Kristalloptik, was im Hinblick auf die elektromagnetische Lichttheorie ohne weiteres zu erwarten ist. Die Intensität der Magnetisierung in einem bestimmten Punkt wird durch ein im allgemeinsten Fall dreiachsiges Ellipsoid, das „Induktionsellipsoid“ bestimmt. Dieses der Indikatrix vergleichbare

Ellipsoid muß in der Lage und Gleichwertigkeit der Hauptachsen mit der Kristallsymmetrie im Einklang stehen (*Thomson*).

Kristalle, die von Magneten angezogen werden, die sich also zwischen zwei entgegengesetzten Polen axial einstellen, heißen paramagnetisch. Die magnetischen Kraftlinien werden in ihnen gegenüber dem leeren Raum enger geschart. Der Quotient μ = magnetische Permeabilität $\mu = \frac{\text{Dichte der Kraftlinien im Kristall}}{\text{Dichte der Kraftlinien im leeren Raum}}$ ist größer als 1. Ist er bedeutend größer. so nennt man (wie bei Magnetit) die Kristalle ferromagnetisch.

Diamagnetische Kristalle stellen sich mit der Längsrichtung senkrecht zu den zwischen zwei entgegengesetzten Magnetpolen ausgehenden Kraftlinien. Sie werden abgestoßen. Für sie ist $\mu < 1$.

Paramagnetische einachsige (wirtelige Kristalle) heißen positiv, wenn in der Hauptrichtung der Magnetisierungskoeffizient einen größten Wert hat, diamagnetische einachsige positive Kristalle zeigen in der c-Achsenrichtung den schwächsten Diamagnetismus (paramagnetisch + ist z. B. Siderit, paramagnetisch — sind Turmalin, Beryll, Vesuvian, diamagnetisch + ist Calcit, diamagnetisch — sind die Sprödmetalle und Zirkon).

Trotzdem Magnetit ein isotroper Körper ist, zeigt er nach *P. Weiß* in verschiedenen Richtungen verschiedene Magnetisierungsintensität. Auch Hämatit paßt nicht in das Symmetrieschema. *Weiß* und *Beckenkamp* haben die Erscheinungen durch magnetische Inhomogenität (Lamellenbau) zu erklären versucht. Seit *Weber* (1880) denkt man sich, daß im Kristall irgend welche kleinsten Bausteine Magnetcharakter besitzen und daß die Magnetisierung lediglich eine Parallelrichtung der Pole zur Folge hat. Die magnetische Suszeptibilität $\left(=\frac{\mu-1}{4\pi}\right)$ ist nach *Curie* der absoluten Temperatur umgekehrt proportional, und *Langevin* konnte dieses Resultat als Folge der durch Wärmebewegung hervorgerufenen Ordnungsstörung ableiten. *Weiß* zeigte an Magnetkies, daß die Magnetisierung der kleinsten Teile nur bis zu einem gewissen Sättigungsgrad möglich ist. Darauf gründete er 1907 eine Theorie des magnetischen Molekularfeldes.

Der Endzustand entspricht nach dieser Theorie dem Gleichgewichtszustand zwischen den Orientierungsbestrebungen der Teilchen und den übrigen Kräften. Bei einer bestimmten hohen Temperatur verschwindet die spontane Magnetisierbarkeit.

Die Stärke eines Magneten wird durch das magnetische Moment, das heißt durch das Produkt aus dem freien Magnetismus an den Polen (Polstärke) mit dem Polabstand ausgedrückt. Ein entsprechendes „molekulares" magnetisches Moment wurde von *Weiß* und *Kammerlingh Onnes* bei tiefen Temperaturen an mehreren Substanzen bestimmt. Es zeigte sich, daß zwischen den molekularen magnetischen Momenten rationale Zahlenverhältnisse bestehen, und dies wiederum führte zur Annahme eines einheitlichen Magnetons, das gewissermaßen in verschiedenen Anzahlen in den einzelnen Atomen vorhanden ist. Ein und dasselbe Atom kann in verschiedenen Verbindungen eine verschiedene Anzahl von Magnetonen besitzen, immer aber ist es eine ganze Zahl. *Weiß* und seine Schüler haben durch Untersuchungen dieser Art auch wahrscheinlich machen können, daß hinsichtlich der magnetischen Verhältnisse Substanzen oft mehrere Modifikationen besitzen, die bei Temperaturänderungen ineinander übergehen (z. B. soll

Magnetit bis 900° 5 Modifikationen bilden mit den Verhältnissen der molekularen magnetischen Momente wie 4 : 5 : 6 : 8 : 10). Naturgemäß muß zwischen diesen Anschauungen und denen, welche die Optik, Spektraluntersuchung und Radiumforschung vermitteln, die Brücke geschlagen werden. Wir ziehen vor allem den Schluß aus all diesen Erscheinungen, daß der Kristallograph sich nicht mit dem Studium der Atomschwerpunktanordnung in den Kristallen begnügen darf. Das eigentliche Problem der Anisotropie liegt zu einem großen Teil bereits im Bau der kleinsten Teilchen. Die Gitteranordnung ist selbst eine Folge der Anisotropie und Polarität der Atome und Molekeln. Auf die Physik der kleinsten Teilchen muß das Schwergewicht der Forschungen, der nächsten Jahrzehnte gelegt werden. Das Atom fassen die Physiker (*Rutherford*, *Bohr*, *Debye*, *Sommerfeld* usw.) bereits als eine Art Planetensystem auf. Ist Z die Ordnungszahl des Elementes im periodischen System, so kreisen im Normalzustand auf verschiedenen Bahnen Z einfach geladene negative Elektronen um einen Z-fach positiv geladenen Kern. Jedoch können von den Z negativen Elektronen die innersten innig mit dem positiven Kern verschweißt sein. Im kristallisierten Zustand müßten die Elektronenbahnen, sofern die Beweglichkeit erhalten bleibt, wohl im gesetzmäßigen Polyederverband stehen.

16. Radioaktivität der Mineralien

Von den radioaktiven Eigenschaften, die in sehr erheblichem Maße beitragen, den Atombau zu erkennen, soll hier nur in Rücksicht auf die engere mineralogische und geologische Bedeutung kurz die Rede sein. Die radioaktiven Elemente senden drei Hauptstrahlenarten, die α-, β- und γ-Strahlen aus. Die α-Strahlen werden als positiv geladene Heliumatome aufgefaßt, die von zerfallenden Radiumatomen (Kernen) fortgeschleudert werden. Die β-Strahlen entsprechen Elektronen. Die γ-Strahlen sind wohl sehr harte Röntgenstrahlen. Uran und Thorium sind die Mutterradioelemente, aus denen die anderen entstehen. *K. Fayans* gibt für die zwei Hauptreihen folgende Schemata an:

$$\underset{l}{\text{Uran (UI)}} \xrightarrow{\alpha} \underset{m}{\text{UX}_1} \xrightarrow{\beta} \underset{k}{\text{UX}_2} \xrightarrow{\beta\gamma} \underset{l}{\text{UII}} \xrightarrow{\alpha} \underset{l}{\text{Ionium}} \xrightarrow{\alpha} \underset{l}{\text{Radium (Ra)}} \xrightarrow{\alpha}$$

$$\xrightarrow{\alpha} \underset{m}{\text{Ra-Emanation}} \xrightarrow{\alpha} \underset{k}{\text{Ra A}} \xrightarrow{\alpha} \underset{k}{\text{Ra B}} \xrightarrow{\beta\gamma}$$

$$\xrightarrow{\beta\gamma} \underset{k}{\text{Ra C}} \xrightarrow{\beta\gamma} \underset{k}{\text{Ra C}'} \searrow^{\alpha}$$

$$\text{Ra C} \searrow^{\alpha} \underset{k}{\text{Ra C}''} \xrightarrow{\beta} \underset{l}{\text{Ra D}} \xrightarrow{\beta\gamma} \underset{m}{\text{Ra E}} \xrightarrow{\beta\gamma} \underset{m}{\text{Ra F (Polonium)}} \xrightarrow{\alpha}$$

$$\xrightarrow{\alpha} \underset{l}{\text{Radiumblei (Ra G).}}$$

$$\underset{l}{\text{Thorium}} \xrightarrow{\alpha} \underset{l}{\text{Mesothorium I}} \xrightarrow{\beta} \underset{m}{\text{Ms Th II}} \xrightarrow{\beta\gamma} \underset{l}{\text{Radio Th}} \xrightarrow{\alpha} \underset{m}{\text{Th X}} \xrightarrow{\alpha}$$

$$\xrightarrow{\alpha} \underset{k}{\text{Th-Emanation}} \xrightarrow{\alpha} \underset{k}{\text{Th A}} \xrightarrow{\alpha} \underset{m}{\text{Th B}} \xrightarrow{\beta\gamma}$$

$$\xrightarrow{\beta\gamma} \underset{k}{\text{Th C}} \xrightarrow{\beta} \underset{k}{\text{Th C}'} \searrow^{\alpha}$$

$$\text{Th C} \searrow^{\alpha} \underset{k}{\text{Th C}''} \xrightarrow{\beta\gamma} \underset{l}{\text{Thoriumblei (Th D).}}$$

Es bedeuten die unter den Radiolelementen stehenden Buchstaben l, m, k: langlebig (Halbwertszeiten von der Größenordnung von Jahren), mittellebig (Halbwertszeiten von der Größenordnung von Tagen oder Stunden), kurzlebig (Halbwertszeiten von der Größenordnung von Minuten, Sekunden usw.). (Siehe unten.)

Dazu kommt die Proaktinium-Aktiniumreihe, die heute als eine Zweigreihe der Uranreihe aufgefaßt wird: Die Buchstaben α und β zeigen an, welche Teilchen bei der Umwandlung abgegeben werden. Die Abgabe von Elektronen (β-Teilchen) ist meistens von einer γ-Strahlung begleitet. Für uns von Bedeutung ist, daß der Zerfall nach ganz bestimmten Gesetzen vor sich geht. Die Zahl der von Radioelementen in der Zeiteinheit zerfallenden Atome ist proportional der Anzahl der noch unzerfallenen Atome (*Rutherford* und *Soddy).* Jedes Glied der Reihe hat eine bestimmte Lebensdauer. Das Gesetz des Zerfalles lautet

$$n_t = n_0 e^{-\lambda t},$$

wo n_t die Anzahl der noch unzersetzten Atome zur Zeit t, n_0 die ursprüngliche Anzahl, λ eine Konstante sind (e die Basis der natürlichen Logarithmen). Von der in der Zeiteinheit zerfallenden Menge von Atomen ist der Grad der sogenannten Aktivität abhängig.

Die Zeit, in der nur noch die Hälfte der ursprünglichen Substanzmenge vorhanden ist, heißt Halbwertszeit

$$t = \frac{0{,}69315}{\lambda},$$

$\frac{1}{\lambda}$ ist die mittlere Lebensdauer und λ ist die Abklingungskonstante. Die Menge der stabilen (nicht mehr merklich weiter zerfallenden) Endprodukte des Zerfalls (Radiumblei und Thoriumblei) ist, wie nach diesen Erörterungen selbstverständlich ist, von der Zerfallzeit abhängig. Kann sie in einem Mineral oder Gestein bestimmt werden, so gestattet sie bei Kenntnis der ursprünglichen Menge der Muttersubstanzen (die sich aus den radioaktiven Erscheinungen der Radioaktivität in irgend einem Zeitmoment berechnen läßt) die Zeit anzugeben, die seit Beginn des Zerfalles verstrichen ist. Mit anderen Worten: die Bestimmung des Alters radioaktiver Mineralien wird so ermöglicht. Um einwandfreie Bestimmungen zu erhalten *(Hirschi)*, muß das Mineral auf primärer Lagerstätte liegen, völlig frisch und in frischem Gestein eingeschlossen sein. Uranmineralien müssen möglichst frei von Thorium sein, damit nur die eine, die besser bekannte Reihe berücksichtigt zu werden braucht. Das entstandene Radiumblei muß auf sein Atomgewicht, durch das es sich von Thoriumblei unterscheidet, geprüft werden. Oder es müssen beide Zerfallsreihen bestimmt werden. Man kann auch die Menge des beim Zerfall entstandenen Heliums zur Altersbestimmung verwenden,

wobei aber vorausgesetzt werden muß, daß alles Helium aufgespeichert wurde. Dieser Fall wird oft nicht verwirklicht sein.

Ein Gramm Uran samt Zerfallprodukten erzeugt pro Jahr $11{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm³ $= 1{,}97 \cdot 10^{-11}$ g Helium und $1{,}27 \cdot 10^{-8}$ g Radiumblei. Nach *Lawson* gelten folgende zwei Beziehungen:

$$\frac{\text{He}}{(\text{U} + 0{,}285\ \text{Th})} \cdot 9100000 = \text{Anzahl der Jahre des Zerfalls.}$$

He = Volumen von Helium in cm³ pro 100 g Mineral; U = vorhandenes Uran; 0,285 Th = Uranäquivalent von Thorium.

Ferner angenähert $\frac{\text{Pb}}{(\text{U} + 0{,}384\ \text{Th})} \cdot 7900000000 =$ Anzahl der Jahre des Zerfalls. Pb, U, Th sind die prozentualen Gehalte des Minerals an den drei Elementen.

Durch Radioaktivität sind unter den Mineralien besonders ausgezeichnet Uranpecherz, Bröggerit, Cleveit, manche Zirkone, Orthit und Thorianit, hie und da Apatit, Brookit, Titanit usw.

Bilden diese Mineralien Einschlüsse in Biotit, Hornblende, Cordierit, Chlorit usw., so nimmt man um sie herum oft eine eigentümliche Farbenveränderung des Wirtes im Umkreis von etwa 0,002—0,04 mm Durchmesser wahr (pleochroitische Höfe). Die Farbveränderungen sind durch die Einwirkung der α-Strahlen entstanden und die Durchmesser entsprechen den Reichweiten dieser α-Strahlen in den verschiedenen Substanzen. Sie sind in Biotit beispielsweise für Uran zu 0,013 mm, für RaC zu 0,033 und für ThC zu 0,04 mm bestimmt worden. Die Intensität der Verfärbung ist von der radioaktiven Intensität des Minerals und dem Alter des Zerfalles abhängig, und gibt so auch qualitativ über die Altersverhältnisse Aufschluß. Die pleochroitischen Höfe scheinen beim Erwärmen zu verschwinden. Ist das richtig, so würde folgen, daß Mineralien, die pleochroitische Höfe aufweisen, seit der Entstehung derselben keinen hohen Temperaturen ausgesetzt waren, beziehungsweise daß der Bildungsbeginn der Höfe erst mit der Abkühlung eingesetzt hat.

C. Kristallchemie

I. Allgemeines über die chemische Zusammensetzung kristallisierter Mineralien

Die chemische Zusammensetzung der Mineralien, das heißt ihr Aufbau aus chemischen Elementen, wird, wie die irgendwelcher Stoffe, mittels der Analyse bestimmt. Manche Mineralien, z. B. viele Silikate, verlangen besondere analytisch-chemische Methoden, weil sie von gewöhnlichen Säuren wenig zersetzt werden.

Will man die stöchiometrischen Beziehungen der das Mineral zusammensetzenden chemischen Elemente feststellen, so ist besondere Sorgfalt auf Reinheit und Homogenität des Untersuchungsmaterials zu verwenden. Manchmal sind auch beginnende, den Chemismus ändernde Umwandlungsvorgänge, wie Oxydationen, Hydratisierungsprozesse, äußerlich kaum bemerkbar. Die in der Literatur sich vorfindenden Analysenresultate gestatten daher nicht immer eine einwandfreie Deutung. Bei der qualitativen Prüfung der Mineralien auf Anwesenheit bestimmter Elemente wird wiederum nach den üblichen Methoden der qualitativen analytischen Chemie verfahren. Zwei Methoden, die Lötrohranalyse und die mikrochemische Analyse, sind von Mineralogen besonders ausgebaut worden.

Die chemische Formel veranschaulicht die gefundenen stöchiometrischen Beziehungen zwischen den Elementen oder ganzen Elementengruppen. Sie kann rein empirisch geschrieben werden ohne Versuch, den molekularen Bau zum Ausdruck zu bringen. Die Art der Schreibweise und der Zusammenfassung von einzelnen Gruppen ist dann dem Belieben anheimgestellt. Am besten bringt man durch die Art der Zusammenfassung bestimmte übersichtliche chemische Beziehungen zum Ausdruck, so daß die Formeln sich dem Gedächtnis leicht einprägen. Gerade der Mineraloge wird aber bestrebt sein, die konstituierenden Moleküle kennen zu lernen, die kristallisierend das Mineral ergeben. Nur so ist eine Lösung des Problemes der Beziehungen zwischen Chemismus und Kristallstruktur möglich. Er wird, sobald derartige Fragen ins Spiel treten, die Konstitutionsformel der rein empirischen Formel vorziehen. Die Konstitutionsformeln werden so geschrieben, daß die Zusammenfassung von Gruppen dem natürlichen strukturellen Bau der Moleküle vor der Kristallisation entspricht. Manche Konstitutionsformeln sind dann zugleich Vielfache der einfachsten stöchiometrischen Formeln, das Molekül ist polymer (Polymerisation).

Nun gehören die kristallisierten Mineralien fast ausnahmslos der anorganischen Chemie an. Die anorganische Strukturchemie hat aber noch lange nicht den Grad der Sicherheit erlangt, welcher der organischen Strukturchemie zukommt. Wohl ist kein Zweifel, daß der *Werner*schen Koordinationstheorie die Zukunft gehört, im einzelnen ist aber die Formulierung, besonders der komplizierten Mineralien noch sehr hypothetisch. Würden wir, was sicherlich das Ziel der Kristallchemie ist, versuchen, allen Mineralien

Konstitutionsformeln zuzuordnen, so müßten die Einzelformeln in bezug auf den Grad der Wahrscheinlichkeit oder gar Sicherheit so verschieden bewertet werden, daß eine Festlegung für den Fortschritt der Wissenschaft eher hinderlich wäre.

Im allgemeinen machen daher die hier verwendeten chemischen Formeln keinen Anspruch darauf, Konstitutionsformeln zu sein. Die Schreibweise ist eine derartige, daß rein stöchiometrisch-chemische Beziehungen innerhalb ganzer Gruppen möglichst übersichtlich zutage treten. Es ist also beispielsweise über die Art der H-Bindung nichts ausgesagt, wenn wir einfach H_2O zu einer Grundverbindung addieren. Hingegen wird in dem Abschnitt, der von den Beziehungen zwischen Kristallstruktur und Chemismus handelt, auf die Molekularkonstitution zurückzukommen sein, und im Text sind häufig vermutliche Konstitutionsformeln verwendet.

In der Namengebung der Kristallarten waltet kein einheitliches Prinzip. Neben althergebrachten Bezeichnungen findet sich eine Menge neuer Wortbildungen mit häufig der griechischen Sprache entnommenen Stammsilben. Gewisse chemische oder physikalische Eigenschaften oder Analogien finden darin ihren Ausdruck. Eine große Zahl von Namen ist von Personennamen abgeleitet.

Die chemische Klassifikation der Mineralien kann nach Prinzipien vorgenommen werden, die in der anorganischen Chemie üblich sind. Auch hier wird es sich später zweckmäßig erweisen, von konstitutionellen Gesichtspunkten auszugehen. Zurzeit werden gewöhnlich die Verbindungen nicht nach Metallen, sondern nach Säureresten zusammengefaßt. Dabei ist insofern besonderer Wert auf die noch zu erwähnenden Erscheinungen der Isomorphie zu legen, als es außerordentlich wünschenswert ist, daß isomorphe Reihen beisammen bleiben. Auch läßt sich bei einer Besprechung der Mineralien nach derartigen Klassifikationsversuchen eine Reihenfolge der einzelnen Abteilungen innehalten, die in großen Zügen mit der Entstehung und Vergesellschaftung der Mineralien in Übereinstimmung ist.

Wir teilen daher, dem Chemismus nach, die anorganischen Mineralien in folgende 12 Gruppen:

	Gruppe	
I.	Elemente	oft typisch für Erzlagerstätten.
II.	Verbindungen der Metalle mit S, Se, Te, As, Sb, Bi	
III.	Oxyde, Hydroxyde, salzartige Oxyde vom Spinelltypus	
IV.	Borate	vorwiegend in sedimentärem Verband.
V.	Carbonate, Nitrate	
VI.	Halogenverbindungen	
VII.	Sulfate, Sulfat-Halogendoppelsalze	
VIII.	Chromate, Wolframate, Molybdate, Uranate	häufig hydrothermaler bis pneumatolytischer Entstehung.
IX.	Phosphate, Arsenate, Vanadate und Verwandte	
X.	Tantalate, Niobate	

XI. Sogenannte Titanate, Zirkonate, Thorate: häufig hydrothermaler bis pneumatolytischer Entstehung.

XII. Silikate: Eruptivgesteine, metamorphe Gesteine.

Zur vorläufigen Orientierung über einige mehr oder weniger häufige Verbindungstypen innerhalb dieser Abteilungen und ihre Bezeichnung möge folgende Zusammenstellung dienen [1]:

I. Elemente

1. Metalloide: C als **Graphit** (rho.) und **Diamant** (kub.), S als rhombischer und monokliner **Schwefel**.
2. Sprödmetalle: Isomorphe Gruppe des **Antimon**, **Arsen**, **Wismut** und **Tellur** (rho.).
3. Schwermetalle: Gediegen **Gold**, **Silber**, **Kupfer**, **Eisen**, **Platin**, **Iridium** (kub.), **Quecksilber** (flüssig, kub.).

II. Verbindungen der Metalle mit S, Se, Te, As, Sb, Bi

1. Vom Typus R_2^IS und $R^{II}S$
   a) **Bleiglanz**- und **Kupferglanz**gruppe (kub. und rh. pseudohex.).
   R^I = Ag, Cu; R^{II} = Pb; S = S, Se, Te. (Siehe Tabelle 31, Seite 361.)
   b) **Zinkblende**- und **Wurtzit**gruppe (kub. hemim. und hex. oder rho., meist hemim.).
   ($R^{II}S$); R^{II} = Zn, Fe, Mn, Ni, Cd; S = S, As, Sb. (Siehe Tabelle 32, Seite 362.)
   Anhang: **Magnetkies** (Pyrrhotin) = n FeS + m S (hex.?) meist Ni-haltig.
   c) **Zinnober**- und **Metacinnabarit**gruppe.
   Hauptmineralien:
   HgS **Zinnober** (rho. enant.); CuS **Covellin**, Kupferindig (mkl. pseudohex.).
   HgS **Metacinnabarit** (kub. hemim.); Hg(S, Se) Onofrit; HgSe Tiemannit.
   HgTe Coloradoit; alle wohl mit Metacinnabarit isomorph.
2. Vom Typus $R^{II}S_2$
   a) **Pyrit**- und **Markasit**gruppe (kub. param. oder tetart. und rh.).
   R^{II} = Fe, Mn, Co, Ni, Pt, Ru; S = S, As, Sb. (Siehe Tabelle 33, Seite 363.)
   b) **Sylvanit**gruppe: $AuTe_2$ **Calaverit** (mkl.?); $(Au, Ag)Te_2$ **Sylvanit** (mkl.).
   Krennerit ähnlich Sylvanit aber rhombisch;
   $(Pb, Au)(S, Te, Sb)_2$ **Nagyagit** (rh.).
   c) **Molybdänit** MoS_2; vermutlich hex., blätterig.
   Anhang: $CoAs_3$ **Tesseralkies** (Skutterudit) (kub. paramorph).
   $(Co, Ni)_3S_4$ **Linnéit** (kub.). ? Ni_4S_5 Polydymit (kub.).
   (Siehe auch Sulfoferrite.)

---

[1] Es bedeuten:
R^I, R^{II}, R^{III}, R^{IV} ... ganz allgemein ein-, zwei-, drei-, vierwertige Elemente.

kub.	= kubisches System	hemim.	= hemimorphe Hemiedrie
tetr.	= tetragonales System	enant.	= enantiomorphe Hemiedrie
hex.	= hexagonales System	param.	= paramorphe Hemiedrie
rho.	= rhomboedrisches System	tetart.	= tetartoedrische Klasse
rh.	= rhombisches System	hem. II	= hemiedrisch II. Art
mkl.	= monoklines System	tetart. II	= tetartoedrisch II. Art
trkl.	= triklines System		

Die Formeln sollen, wie oben bemerkt, keine Konstitutionsformeln sein. Elemente, die sich in wechselnden Verhältnissen vertreten, so daß erst die Gesamtheit in stöchiometrischem Verkältnis zu anderen Elementen steht, werden in runde Klammern gefaßt und durch Komma getrennt. (Siehe Kapitel über Isomorphismus.)

3. Vom Typus R_2S_3

a) **Antimonitgruppe** (rh.): Sb_2S_3 **Antimonit** (Grauspießglanz); Bi_2S_3 **Wismutglanz** (Bismutin); As_2S_3 **Auripigment**; Bi_2Se_3 **Frenzelit**; $2Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$ Pyrostibit (Rotspießglanz) (mkl.).

Anhang: AsS **Realgar** (mkl.); ferner $Bi_2(Te, S)_3$ Tetradymit (rho.).

Über die stöchiometrischen Beziehungen der sogenannten zusammengesetzten Schwefelverbindungen oder Sulfosalze mögen in dieser Übersicht folgende Angaben genügen:

4. Sulfoferrite usw., vom Typus $m R^I_2 S \cdot n R^{III}_2 S_3$ beziehungsweise $m R^{II} S \cdot R^{III}_2 S_3$ (R^{III} = Fe, Cr, Co, Ni)

Beispiele von Strukturformeln: $[Fe_2S_4]Cu_2$ = Kupferkies; $[Fe_2S_6]Cu_6$ = Bornit; $[Cr_2S_4]Fe$ = Daubréelith; eventuell $[FeS_2]Cu$ = Kupferkies usw.

Tabelle 19

	Cu_2S			FeS oder CuS	(Co, Cu, Ni, Fe)S	(Ni, Fe, Co)S
	1	2	3	1	2	2
Fe_2S_3 1	**Kupferkies** (Chalkopyrit) tetr. hem. II	Barnhardtit ?	**Buntkupfer** (Bornit) kub.	Cu Cuban ? (kub.) Barracanit		
Cr_2S_3 1				Fe Daubréelith (kub.?)		
Co_2S_3 1				Cu Carrollit (kub.)	Sychnodymit (kub.)	
Ni_2S_3 1						Polydymit (kub.)
$(Co, Ni)_2S_3$ 2						**Linnéit** (kub.)

Anhang: Die wenig bekannte Silberkiesgruppe mit
? $Ag_2S \cdot 3Fe_2S_3$ Argentopyrit (Silberkies) (rh. pseudohex.),
ähnlich: ? $Ag_2S \cdot Fe_4S_5$ Sternbergit und Frieseït.
? $Ag_3Fe_7S_{11}$ Argyropyrit.

Die vorwiegend Pb- und Cu-haltigen Verbindungen einerseits und die Ag-reichen Verbindungen anderseits sollen in zwei Einzeltabellen zusammengestellt werden:

5. Sulfantimonite, Sulfoarsenite, Sulfobismutite

Beispiele von Strukturformeln:

$[(Sb, As)S_2]_2Pb$ bezw. $[(Sb, As)_2S_4]Pb$ = Skleroklas, Zinckenit;
$\left[\begin{smallmatrix} SbS_2 \\ SbS_3 \end{smallmatrix}\right]Pb_2$ = Jamesonit; $\left[\begin{smallmatrix} 3SbS_3 \\ SbS_2 \end{smallmatrix}\right]Pb_5$ = Boulangerit;
$[(As, Sb)S_3]Ag_3$ = Rotgiltigerze (Proustit und Pyrargyrit);
$[SbS_2]Ag$ = Miargyrit; $[SbS_4]Ag_5$ = Stephanit;
$[(As, Sb)S_6](Ag, Cu)_9$ = Pearcëit, Polybasit; $\left[\begin{smallmatrix} BiS_5 \\ BiS_4 \end{smallmatrix}\right]Pb_6$ = Beegerit.

Prior und *Spencer* fassen Fahlerz (Tetraedrit) auf als Mischungen $[R_2^{III} S_6] R_6^I$ und $[R_2^{III} S_9] R_6^{II}$.

Im Seligmannit und Bournonit ist das Verhältnis Cu : Pb meist = 1 : 1, so daß die pseudotetragonalen Mineralien als $[R^{III} S_3] Pb Cu$ geschrieben werden können. Ähnliches gilt für das Nadelerz.

Tabelle 20a

	R^{III}	RS (wobei R = Pb oder Cu_2) 1	2	3	4	5	6	7	R
$1 R_2^{III} S_3$	As	Skleroklas (mkl.)	Dufrénoysit (mkl.)	Guitermanit (?)	Jordanit (mkl. pseudohex.)				Pb
				Seligmannit (rh.) ? Binnit (kub.)					Cu_2
	Sb	**Zinckenit** (rh.)	? **Jamesonit** (rh.) (Federerz z. T.)	**Bournonit** (Rädelerz) rh.	Meneghinit (rh.?)	Geokronit (rh.)	Kilbrickenit (?)		Pb
		Wolfsbergit							Cu_2
	Bi	Galenobismutit (rh.)	Cosalit (rh.)	Lillianit			Beegerit (kub.)		Pb
		Emplektit		Aikinit (Nadelerz) (rh.)					Cu_2
$2 R_2^{III} S_3$	As			Rathit (rh.?)				Lengenbachit (trkl. oder rh.)	Pb
	Sb			Warrenit (?)		**Boulangerit** (rh.)			Pb
	Bi			Klaprothit (rh.)					Cu_2
$3 R_2^{III} S_3$	As				(?) Baumhauerit (mkl.)				Pb
	Bi								Pb
$4 R_2^{III} S_3$	As					Liveïngit (mkl.?)			Pb
	Sb					Plagionit (mkl.)			Pb

Pbfreier Aikinit = Wittichenit; Selenhaltiger Galenobismutit = Weibullit; $FeS \cdot Sb_2S_3$ Berthierit (rh.?); $9PbS \cdot 4Sb_2S_3$ = Semseyit (mkl.).

Tabelle 20b

2.		Vorwiegend, oder doch merklich Ag_2S (Lorandit = Tl_2S)					
		1	3	4	5	9	12
$1 R^{III}_2 S_3$	As	Lorandit (Tl) (mkl.) Smithit (Ag) (mkl.)	**Proustit** (rho. hemim.) Xanthokon (mkl.)	mit Cu_2, Hg_2, Fe, Zn Arsen-**Fahlerze** (kub. hemim.)		Pearceït (mkl.) (pseudotrig.)	
	Sb	**Miargyrit** (mkl.)	**Pyrargyrit** (rho. hemim.) Pyrostilpnit (mkl.)	Antimon-**Fahlerze**	**Stephanit** (rh.) (hemim.)	**Polybasit** (mkl.) (pseudotrig.)	Poly-argyrit (kub.)
	Bi	Plenargyrit (mkl.)	? Tapalpit mit Te				

Silberhaltiger Boulangerit (Pb zu Ag_2 meist wie 2 : 3) = Diaphorit (rh), in monokliner Ausbildung Freieslebenit;

$HgS \cdot 2Sb_2S_3$ = Livingstonit; $Tl_2S \cdot 2As_2S_3 \cdot 1Sb_2S_3$ = Vrbait (rh.);

$2PbS \cdot Ag_2S \cdot 3Sb_2S_3$ = Andorit (rh.);

$Tl_2S \cdot PbS \cdot 2As_2S_3$ = Hutchinsonit (rh.).

Eine kleine Gruppe von Mineralien kann als:

$3R^{II}S \cdot As_2S_5$ bezw. $3R^{I}_2S \cdot As_2S_5$ oder $7R^{II}S \cdot As_2S_5$ geschrieben werden,

wobei an Stelle von As wieder Sb tritt:

$3Cu_2S \cdot As_2S_5$ = **Enargit** (rh.), eine derbe Form = Luzonit;

$3Cu_2S \cdot Sb_2S_5$ = Famatinit (rh.).

Eisenhaltig ist der Epigenit; $3PbS \cdot Sb_2S_5$ = Epiboulangerit, beide (rh.).

Bi und Te enthält der Goldfieldit als Gemenge oder Mischkristall.

Konstitutionell wäre etwa zu denken an $\begin{bmatrix} AsS_3 \\ AsS_5 \end{bmatrix} Cu_6$ usw.

6. Sulfostannate und Sulfogermanate

$FeS \cdot Cu_2S \cdot SnS_2$ bezw. $[FeSnS_4]Cu_2$ = **Zinnkies** (Stannin) (tetrag. hem. II. Art, ähnlich Kupferkies);

$4Ag_2S \cdot (Ge, Sn)S_2$ = Canfieldit (kub. hemimorph) = $[(Ge, Sn)S_6]Ag_8$;

$4Ag_2S \cdot GeS_2$ = Agyrodit (kub. hemimorph) = $[GeS_6]Ag_8$;

$5PbS \cdot 2SnS_2 \cdot Sb_2S_3$ = Franckeït; $6PbS \cdot 6SnS_2 \cdot Sb_2S_3$ Kylindrit.

III. Oxyde, Hydroxyde, salzartige Oxyde vom Spinelltypus

1. Oxyde und Hydroxyde vom Typus R^{I}_2O und $R^{I}_2O \cdot nH_2O$.

H_2O = **Eis** (rho. oder hex.); Cu_2O = **Cuprit** (kub.? enantiomorph).

2. Oxyde und Hydroxyde von $R^{II}O$ und $RO \cdot nH_2O$.

Tabelle 21

	CuO	MgO	NiO	MnO	ZnO	PbO
wasserfrei	**Tenorit** (trkl.) erdig Melaconit	**Periklas**	Bunsenit	Manganosit	**Zinkit** Rotzinkerz (hex.)	Massicot (Bleiglätte) ?
		Gruppe des Periklas (kub.)				
1 H_2O		**Brucit** (rho.)		Pyrochroit (rho.)		

3. Oxyde vom Typus R_2O_3 und $R_2O_3 \cdot nH_2O$

Gruppe des **Sénarmontites** (kub.) und der **Antimonblüte** (Valentinit) (mkl.) = Sb_2O_3, bezw. **Arsenolith** (kub.) **Claudetit** (rh.) = As_2O_3.

Bi_2O_3, oft wasserhaltig = Wismutocker (Bismit).

Gruppe des **Korundes**: $R_2 = Al_2$, Fe_2, FeTi, MnTi, MgTi (wasserfrei). Siehe Tabelle 34 auf Seite 365.

Mit 1 H_2O: $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ = **Goethit** (rh.); $Al_2O_3 \cdot H_2O$ = **Diaspor** (rh.). $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ = **Manganit** (rh.).

Mit 3 H_2O: $B_2O_3 \cdot 3H_2O$ = **Sassolin** (trkl.); $Al_2O_3 \cdot 3H_3O$ = **Hydrargillit** (mkl.), letzterer auch Gibbsit genannt.

Anhang: Mn_2O_3 = **Braunit** (? tetrag.); $FeMnO_3$ = Bixbyit (kub.).

4. Oxyde und Hydroxyde vom Typus RO_2 und $RO_2 \cdot nH_2O$

SiO_2-Mineralien: β- und α-**Quarz** (rho. und hex. enantiomorph);
β- und α-**Tridymit** (pseudohex. und hex.);
β- und α-Cristòbalit (pseudokub. und kub.);
? Chalcedon.

Gruppe der tetragonalen RO_2-Mineralien (Rutilreihe a : c um 1 : 0,65).

Tabelle 22

TiO_2	SnO_2	PbO_2	MnO_2	$ZrO_2 \cdot SiO_2$	$ThO_2 \cdot SiO_2$
Rutil (tetr.) **Anatas** (tetr.) **Brookit** (rh.)	**Kassiterit** (Zinnstein)	Plattnerit	Polianit	**Zirkon**	**Thorit** (Orangit)

ZrO_2 = Baddeleyit (mkl.); SbO_2 = Cervantit; $2SbO_2 \cdot H_2O$ = Stiblith; TeO_2 = Tellurit.

5. Oxyde vom Typus RO_3 und R_2O_5

MoO_3 = Molybdit (Molybdänocker); WO_3 = Tungstit (Wolframocker).
Anhang: $V_2O_5 \cdot H_2O$ = Alait (? kristallin).

6. Oxyde vom Spinelltypus $R_3O_4 = [R_2^{III}O_4]R^{II} = [R^{III}O_2]_2R^{II}$

Eigentliche **Spinellgruppe** R^{II} = Mg, Fe, Mn, Zn, U; R^{III} = Al, Fe, Cr, Mn, Ti, U (kub.). Siehe Tabelle 36 Seite 367.

Mn_3O_4 = **Hausmannit** (tetr.); Pb_3O_4 = Mennige (?);
$Fe_4Ti_3O_{12}$ = Pseudobrookit (rh.); $[Al_2O_4]Be$ = **Chrysoberyll** (rh.);
$Fe_2Ti_3O_9$ = Arizonit (mkl.).

IV. Borate

Die kieselsäurefreien Bormineralien besitzen sehr variable chemische Zusammensetzung, bereits die rein stöchiometrischen Beziehungen sind nicht immer eindeutig klargestellt. Über den konstitutionellen Bau ist so gut wie nichts bekannt. Es mögen hier erwähnt werden:

$[B_2O_6]Al_2$ = Jeremejewit (hex.); $[B_2O_6]CaSn$ = Nordenskiöldin (rho.).

$[B_2O_6]Mg_3 \cdot [Fe_2O_4]Fe$ = Ludwigit (rh.); $[B_2O_6]Mg_3 \cdot Mn_3O_4$ = Pinakiolith (rh.).

$[B_2O_6]^{Mg}_{H_4} \cdot H_2O$ = Pinnoit (tetr.) = $[B_2O_4]Mg \cdot 3H_2O$.

$2[B_2O_6]NaH_5 \cdot 5H_2O$ = **Borax** oder **Tinkal** (mkl.); $[B_2O_6]Be_3 \cdot Be(OH)_2$ Hambergit (rh.).

$2[B_2O_6 \cdot 3B_2O_3]Mg_3 \cdot MgCl_2$ = **Boracit** (kub.-hemim.)

K-Al-Borat = Rhodizit (kub.-hemim.).

$\left[B_2O_6 \cdot B_2O_3\right]^{Ca}_{H_4} \cdot 2H_2O$ = Borocalcit; $\left[B_2O_6 \cdot B_2O_3\right]_3{}^{Ca_4}_{H_{10}} \cdot 5H_2O$ = Colemanit (mkl.).

$\left[B_2O_6 \cdot 2B_2O_3\right]^{Ca}_{Na_2H_2} \cdot 6H_2O$ = Franklandit; $\left[B_2O_6 \cdot 2B_2O_3\right]^{Ca_2}_{H_2} \cdot H_2O$ = Pandermit. (Zus. fraglich, vielleicht identisch Colemanit.)

$\left[B_2O_6 \cdot 2B_2O_3\right]^{CaMg}_{H_2} \cdot 5H_2O$ = Hydroboracit.

$\left[B_2O_6 \cdot 2B_2O_3\right]Fe_2^{III} \cdot 3H_2O$ = Lagonit; $\left[B_2O_6 \cdot 3B_2O_3\right]^{(NH_4)_2}_{H_4} \cdot 2H_2O$ = Larderellit.

$\left[BO_3 \cdot 2B_2O_3\right]^{Ca}_{Na} \cdot 6H_2O$ = **Ulexit** (Boronatrocalcit).

? $\left[BO_3 \cdot 5B_2O_3\right]^{Mg}_{K} \cdot Mg(OH)_2 \cdot 6H_2O$ = Kaliborit (mkl.).

Die Zurückführung auf $[B_2O_6 \ldots]$ bezw. $[BO_3 \ldots]$ soll nur die Einprägung der Verhältniszahlen erleichtern, vielleicht nur, daß der Schreibweise auch etwelche konstitutionelle Bedeutung zukommt (siehe z. B. Silikate); doch kann das erst die Zukunft lehren.

V. Karbonate, Nitrate und zugehörige Doppelsalze

1. Vom Typus $R^{II}CO_3$, beziehungsweise R^INO_3, d. h. $[CO_3]R^{II}$ und $[NO_3]R^I$

Calcitgruppe (rho.) R^{II} = Ca, $\frac{1}{2}$Ca $\frac{1}{2}$Mg, Fe, Mn, Zn; R^I = Na. (Siehe Tabelle 37 auf Seite 368.)

Aragonitgruppe (rh.) R^{II} = Ca, Pb, Sr, Ba; R^I = K.
$[CO_3]_2BaSr$ = Barytocalcit (mkl.).

2. Wasserhaltige Karbonate und Nitrate

Tabelle 23

		Na_2CO_3	$Na_2CO_3 \cdot CaCO_3$	$MgCO_3$	$La_2(CO_3)_3$	$UCa_2(CO_3)_4$
H_2O	1	Thermonatrit (rh.)				
	2		Pirssonit (rh. hemim.)			
	3			Nesquehonit (rh.)		
	5		Gaylussit (mkl.)			
	8				Lanthanit (rh.)	
	10	**Soda** (mkl.)				Uranothallit (rh.)

$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ = **Trona** (mkl.); $H(NH_4)CO_3$ = Teschemacherit (rh.).
$Ca(NO_3)_2 \cdot H_2O$ = Kalksalpeter.

3. Verbindungen von Typus $R^{II}CO_3 \cdot n R^{II}(OH)_2 \pm H_2O$

$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ = **Malachit** (mkl.);
$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ = **Azurit** (Kupferlasur) (mkl.);
$ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ = ? Kristallin = Hydrozinkit;
$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ = Hydrocerussit (hex.);
$MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ mit $2H_2O$ = Hydrogiobertit? krist.; mit $3H_2O$ = Artinit;
$3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ mit $3H_2O$ = Hydromagnesit (rh.), mit $21H_2O$ Lansfordit (trkl.);
$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ mit $4H_2O$ = Giorgiosit;
$2MgCO_3 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2Cr(OH)_3 \cdot 4H_2O$ = Stichtit;
$MgCO_3 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot Fe(OH)_3 \cdot 4H_2O$ = Brugnatellit;
$Na_2H_2(CO_3)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$ = Dawsonit (? mkl.);
?$Ce_2(CO_3)_2 \cdot SrCO_3 \cdot Sr(OH)_2 \cdot 2H_2O$ = Ancylit (rh.).

4. Verbindungen von Karbonaten mit Halogenidsalzen[1])

$PbCO_3 \cdot PbCl_2$ = Phosgenit (tetr.);
$MgCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot NaCl$ = Northupit (kub.);
$(Ce, La, Di)_2(CO_3)_3 \cdot (Ce, La, Di)F_3$ = Bastnäsit (hex.?);
$Ce_2(CO_3)_3 \cdot CeF_3$ = Weibyeït (rh.);
$Ce_2(CO_3)_3 \cdot CaF_2$ = Parisit, Synchisit (rho.);
$Ce_2(CO_3)_3 \cdot BaF_2$ = Cordylit (hex.);
Anhang: $NaNO_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$ = Darapskit (mkl.);
$6NaNO_3 \cdot 2Na_2SO_4 \cdot 3H_2O$ = Nitroglauberit.

VI. Halogenverbindungen

1. Vom Typus R^ICl

R^I = Na, K, NH_4, Ag, Hg. Statt Cl etwa Br, J, F.
Steinsalzgruppe (kub). Siehe Tabelle 27 auf Seite 357.
$(NH_4)Cl$ = **Salmiak** (kub.); $AgCl$ = Keragyrit (kub.);
$(Ag, Na)Cl$ = Huantajayit (kub.); $AgBr$ = Bromargyrit (kub.);
$HgCl$ = Kalomel (tetr.) (Hornerz); AgJ = Jodsilber (hexag. hemim.);
NaF = Villiaumit (tetr.); $CuCl$ = Nantokit (kub.); CuJ = Marshit (kub.).

2. Vom Typus $R^{II}Cl_2$

CaF_2 = **Fluorit, Flußspat** (kub.); MgF_2 = Sellaït (tetr.);
$MnCl_2$ = Scacchit (?); $PbCl_2$ = Cotunnit (rh.);
$FeCl_2$ = Lawrencit; ?$20CaF_2 \cdot 3YF_3$ = Yttrofluorit (kub.).

3. Vom Typus $R^{III}Cl_3$

$FeCl_3$ = Molysit (hex.); $AlF_3 \cdot H_2O$ = Fluellit (rh.);
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ = Chloraluminit (rho.); $(Ce, La, Di)F_3$ = Tysonit (hex.).

4. Kryolithgruppe. Molekularstrukturell etwa $[AlF_6]Na_3$ und $[AlF_6]^{Na}_{Ca} \cdot H_2O$ usw.

$AlF_3 \cdot 3NaF$ = **Kryolith** (mkl.-pseudokub.);
$AlF_3 \cdot 3(Na, Li)F$ = Kryolithionit (kub.); $3AlF_3 \cdot 5NaF$ = Chiolith (tetr.);
$AlF_3 \cdot NaF \cdot CaF_2 \cdot H_2O$ = Pachnolith (mkl.);

[1]) Di = Didym vertritt in den Formeln Neodym (Nd) und Praseodym (Pr) und ist nicht zu verwechseln mit dem Element Dysprosium (Dy), dessen Atomgewicht 162,5 ist.

$AlF_3 \cdot NaF \cdot CaF_2 \cdot H_2O$ = Thomsenolith (mkl.) dimorph zu Pachnolith; verwandt Evigtokit, Gearsukit, Ralstonit (letzterer kub.);
Anhang: $2KF \cdot SiF_4$ = Hieratit (kub.); $2(NH_4)F \cdot SiF_4$ = Kryptohalit (kub.).

5. Doppelchloride, meist wasserhaltig. Molekularstrukturell z. B. $[Mg(OH_2)_6]^{Cl_2}_{KCl}$ = Carnallit
   $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ = **Carnallit** (rh.); bloß $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ = Bischofit (mkl.);
   $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ = Tachhydrit (rho.); $CaCl_2 \cdot KCl$ = Bäumlerit;
   $MnCl_2 \cdot 4KCl$ = Chloromanganokalit (rho.); $2KCl \cdot PbCl_2$ = Pseudocotunnit (rh.);
   $FeCl_2 \cdot 2KCl \cdot 2H_2O$ = Douglasit; $FeCl_3 \cdot 2KCl \cdot H_2O$ = Erythrosiderit;
   $FeCl_2 \cdot 3KCl \cdot NaCl$ = Rinneit (rho.);
   $2KCl \cdot 2NH_4Cl \cdot 2FeCl_3 \cdot 2H_2O$ = Kremersit (rh.); $CuJ \cdot 4AgJ$ = Miersit (kub.);
   $5CaF_3 \cdot (Y, Er, Ce)F_3 \cdot H_2O$ = Yttrocerit (? kub.).

6. Oxyhalogenidverbindungen. Molekularstrukturell z. B. $[Cu(Cu(OH)_2)_3]Cl_2$ = Atakamit
   $PbCl_2 . PbO$ = Matlockit (tetr.); $PbCl_2 \cdot 2PbO$ = Mendipit (rh.);
   $2PbCl_2 \cdot PbO$ = Penfieldit (hex.);
   $PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$ = Laurionit (rh.) (Paralaurionit mkl.);
   $HgCl \cdot HgO$ = Terlinguait (mkl.);
   $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ = **Atakamit** (rh.) (Paratakamit rho.);
   $PbCl_2 \cdot Cu(OH)_2$ = Percylit (tetr.-pseudokub.);
   $2(Ca, Mg)F_2 \cdot (Ca, Mg)O$ = Nocerin (hex.);
   $2(Ce, La, Di)_2F_6 \cdot (Ce, La, Di)_2O_3$? Fluocerit (hex.);
   $2MgCl_2 \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ = Koenenit (rho.).

VII. Sulfate und Sulfat-Haloiddoppelsalze

1. Sulfate vom Typus $R^I_2SO_4$ bezw. $[SO_4]R^I_2$
   Thenarditgruppe. Na_2SO_4 = Thenardit (rh.); K_2SO_4 = Arcanit (rh.); $(NH_4)_2SO_4$ = Mascagnin (rh.); $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ = Glaserit (rho.).

2. Sulfate vom Typus $R^{II}SO_4$ bezw. $[SO_4]R^{II}$
   Schwerspat-Anhydritgruppe. R^{II} = Ba, Sr, Pb, Ca.
   Siehe Tabelle 39 auf Seite 371.

3. Wasserfreie Doppelsulfate
   Siehe Salzlagerstättenparagenesen.

4. Hydrate von einfachen Sulfaten. Molekularstrukturell z. B. $[Ca^{SO_4}_{(OH_2)_2}]$ = Gips
   $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ = **Glaubersalz** (mkl.); $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ = **Gips** (mkl.);
   $MgSO_4$ mit H_2O siehe Salzlagerstättenparagenesen.

   $7H_2O$ —
   - $FeSO_4$ Tauriscit
   - $ZnSO_4$ Zinkvitriol
   - $NiSO_4$ Nickelvitriol
   - $MgSO_4$ **Bittersalz**

   — rh.

   Monokl. Eisenvitriol und Kobaltvitriol, mit $5H_2O$ trkl. Kupfervitriol.

5. Wasserhaltige Doppelsalze: Sulfat-Sulfate oder Sulfat-Chloride Siehe Salzlagerstättenparagenesen.
   Ferner: $NaNH_4(SO_4) \cdot 2H_2O$ = Lecontit (rh.).

6. Basische, Hydroxyl enthaltende Sulfatverbindungen
   $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ = Brochantit (rh.); $PbSO_4 \cdot Cu(OH)_2$ = Linarit (mkl.);

$PbSO_4 \cdot 2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 = \left|\begin{array}{l}\text{Leadhillit (mkl. pseudohex.)}\\ \text{Susannit (trig.)}\end{array}\right|$ usw. (Stelznerit, Langit, Herrengrundit).

7. Tonerdesulfate, Ferrisulfate und Doppelsalze, meist wasserhaltig

$Al_2SO_6 \cdot 9\,H_2O$ = Aluminit (? rh.);

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ = Keramohalit (Alunogen) (? mkl.);

Gruppe der **Alaune**: $R^I_2SO_4 \cdot R^{III}_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$ (kub. param.); eventuell $22\,H_2O \cdot$? (mkl.), oft faserig;

$K_2SO_4 \cdot 3\,Al_2SO_6 \cdot 6\,H_2O$ = **Alunit** = Alaunstein (rho.) (? kub.);

statt Al = Fe^{III} = Jarosit; $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$ = Coquimbit (rho.);

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ = Quenstedtit (mkl.);

$Fe_2H_2(SO_4)_4 \cdot Fe_2SO_6 \cdot 18\,H_2O$ = Copiapit (mkl.) usw.

Molekularstrukturell etwa $\left[Al((OH)_6Al)_2\right]^{SO_4}_{SO_4K}$ = Alunit.

VIII. Chromate, Wolframate, Molybdate

1. Chromate, Jodate, Tellurate $R^{II}CrO_4$ bezw. $[CrO_4]R^{II}$

$Pb[CrO_4]$ = **Krokoit** (Rotbleierz) (mkl.); $K_2[CrO_4]$ = Tarapacaït (rh.);

$Hg_2[TeO_4]$ = Magnolit (?); $Ca[J_2O_6]$ = Lautarit (mkl.).

2. Wolframate, Molybdate

Gruppe des **Wolframites** $[WO_4]R^{II}$ (R^{II} = Fe, Mn, Pb) (mkl.). Siehe Seite 372.

Gruppen des **Scheelites** und **Wulfenites** (R^{II} = Fe, Ca, Pb; WO_4 und MO_4) (tetragonal, meist paramorph). Siehe Tabelle 40 Seite 372.

IX. Phosphate, Arsenate, Vanadate und Verwandte

1. Phosphate usw. vom Typus $R^{III}PO_4 = [PO_4]R^{III}$

$Y[PO_4]$ = **Xenotim** (tetr.); $Ce[PO_4]$ mit La, Th, Di = **Monazit** (mkl.);

$Bi[VO_4]$ = Pucherit (rh.);

$Fe[PO_4]$ mit $\frac{1}{2}\,H_2O$ (Mn-haltig) = Purpurit (rh.), mit $2\,H_2O$ = Strengit (rh.), mit $3\,H_2O$ = Koninckit (rh.); $Fe[AsO_4]$ mit $2\,H_2O$ = Skorodit (rh.);

$Al[PO_4]$ mit $\frac{1}{4}\,H_2O$ = Berlinit (?), mit $2\,H_2O$ = Variscit (rh.), mit $3\,H_2O$ = Zepharovichit (?), mit $3\frac{1}{2}\,H_2O$ = Minervit (rh. oder hex.), mit $4\,H_2O$ = Richmondit?

2. Phosphate usw. vom Typus $R^IR^{II}PO_4 = [PO_4]^{R^{II}}_{R^I}$

Triphylingruppe (rh.).

$[PO_4]^{(Fe,\,Mn)}_{Li}$ = Triphylin; $[PO_4]^{Mn}_{Li}$ = Lithiophilit;

$[PO_4]^{(Mn,\,Fe)}_{Na}$ = Natrophilit; $[PO_4]^{Be}_{Na}$ = Beryllonit (pseudohex.);

Ferner:

$[PO_4]^{Mg}_{NH_4} \cdot 6\,H_2O$ = Struvit (rh. hemim.); $[PO_4]^{Mg}_{H} \cdot 3\,H_2O$ = Newberyit (rh.);

$[PO_4]^{Ca}_{H} \cdot 2\,H_2O$ = Brushit (mkl.);

$2\,[AsO_4]^{(Ca,\,Mg)}_{H} \cdot 7\,H_2O$ = Wapplerit (mkl. oder trkl.);

$[AsO_4]^{Mg}_{H} \cdot 7\,H_2O$ = Rösslerit (rh.);

$[AsO_4]^{Ca}_{H}$ mit $2\,H_2O$ = Pharmakolith (mkl.), mit $1\,H_2O$ = Haidingerit (rh.).

3. Phosphate usw. vom Typus $R^{II}_3(PO_4)_2 = [PO_4]_2R^{II}_3$

Vivianitgruppe (mkl.), durchwegs mit $8\,H_2O$.

Tabelle 24.

	Mg_3	Fe_3	Ni_3	Co_3	$Zn_3(Co, Ni)$
$[PO_4]_2$	Bobierrit	**Vivianit**	—	—	—
$[AsO_4]_2$	Hörnesit	Symplesit	**Nickelblüte** (Annabergit)	**Kobaltblüte** (Erythrin)	Köttigit (Co-haltig)

$[VO_4]_2U_3 \cdot 6H_2O$ = Ferganit (?); $[AsO_4]_2CaMn_2 \cdot 2H_2O$ = Brandtit (trkl.); $[PO_4]_2Ca_2Fe \cdot 4H_2O$ = Anapaït (trkl.); $[PO_4]_2Mn_3 \cdot 3H_2O$ = Reddingit (rh.); $[AsO_4]_2Ca_3 \cdot 2H_2O$ = Roselith (trkl.); $[PO_4]_2Zn_3 \cdot 4H_2O$ = Hopeït (rh.); $[AsO_4]_2(Ca, Mg, Mn)_3$ = Berzeliit (kub.); $[SbO_4]_2(Pb, Fe, Mn)_3$ = Monimolit (kub.); $[PO_4]_2(Fe, Mn, Ca)_3$ = Graftonit (mkl.).

4. Phosphate usw. mit Halogen- oder Hydroxylverbindungen (Typus $R_3^{II}(PO_4)_2 \cdot R^{II}F_2$ oder $R_3^{II}(PO_4)_2 \cdot R(OH)_2$ oder $R^{III}(PO_4) \cdot R^{I}F$)

Wagneritgruppe:

$[PO_4]_2R_3^{II} \cdot R^{II}F_2$ (mkl.). Molekularstrukturell etwa $\left[Mg^{F_2}_{(PO_4)_2}\right]Mg_2$

R^{II} = Mg = **Wagnerit**;

R^{II} = (Fe, Mn) = **Triplit** und **Triploidit** (F durch (OH) ersetzt);

$[AsO_4]_2CaMg_2 \cdot CaF_2$ = Tilasit, statt CaF_2 nur $Ca(OH)_2$ = Adelit;

$[AsO_4]_2Mn_3 \cdot Mn(OH)_2$ = Sarkinit;

$[PO_4]_2CaBe_2 \cdot Ca(F, OH)_2$ = Herderit (Hydroherderit) (mkl. pseudohex.).

Amblygonitgruppe:

$[PO_4]Al \cdot Li(F, OH)$ = **Amblygonit** (trkl.); $[AsO_4]Al \cdot NaF$ = Durangit (mkl.).

Libethinitgruppe und Verwandte. (Das R^{II} links entspricht dem R von $R(OH)_2$.

	$Cu(OH)_2$		$Zn(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	
	1	3	1	3	4
$[PO_4]_2R_3^{II}$	Libethenit (rh.)	Phosphorchalcit (mkl.)	Tarbuttit (trkl.)	—	—
$[AsO_4]_2R_3^{II}$	Olivenit (rh.)	Abichit (mkl.)	Adamin (rh.)	mit H_2O = Hämafibrit (rh.)	Allaktit (mkl.)

Olivenit mit $6H^2O$ = Euchroit (rh.).

$[VO_4]_2Cu_3 \cdot 2Cu(OH)_2$ = Turanit (?); $[VO_4]_2Pb_2Zn \cdot Zn(OH)_2$ = Descloizit (rh).

$2[PO_4]_2Fe_3 \cdot Fe(HO)_2 \cdot 8H_2O$ = Ludlamit (mkl.).

Gruppe des **Türkis** mit Verwandten: wo oben nur R^{III} steht gleich, wie R^{III} vor [. . . .]R^{III}.

	$1R^{III}(OH)_3$	$2R^{III}(OH)_3$	$2Fe(OH)_2 \cdot 2H_2O$
$2[PO_4]Al$	mit $5H_2O$ = **Wavellit** (rh.)	mit $2H_2O$ = **Türkis**, Kallait (?krist.) Cu-haltig	Childrenit (rh.) (Manganhaltig)
$2[PO_4]Fe$	Beraunit (mkl.) (wasserhaltig)	Kraurit (rh.) ?	
$3[AsO\ ]Fe$	mit ?$6H_2O$ = **Pharmakosiderit** (pseudokub.)		

$2[PO_4]Al \cdot Mg(OH)_2$ = **Lazulith** (Blauspat) (mkl.);
$[AsO_4](Al, Mn) \cdot 4Mn(OH)_2$ = Hämatolith (rho.); ähnlich Synadelphit (mkl.).

Gruppe des Apatites:

$3[PO_4]_2R_3^{II} \cdot R^{II}Cl_2$ usw. (hex. paramorph). Siehe Tabelle 41 auf Seite 373.
Molekularstrukturell etwa $[Ca\langle(PO_4)_2Ca_3\rangle_3](F, Cl)_2$.

5. Verbindungen von Phosphaten usw. mit Sulfaten, Chromaten, Arsenaten, Carbonaten usw.

z. B.: $[PO_4]_2Fe_3 \cdot [SO_4]_2FeH_2 \cdot H_2O$ = Diadochit (mkl.); ? Gemenge.
$3[PO_4]_2Ca_3 \cdot [CO_3]Ca \cdot F_2Ca \cdot H_2O$ = Staffelit (?hex.).

6. Uranphosphate und Arsenate, wasserhaltig

Kalkuranit- oder Autunitgruppe (rh.) (pseudotetr.):

$[PO_4]_2Ca(UO_2)_2 \cdot 8H_2O$ = **Kalkuranit** (Autunit);
entsprechendes Arsenat = Uranospinit;
$[PO_4]_2Ba(UO_2)_2 \cdot 8H_2O$ = Baryumuranit.

Kupferuranit- oder Torbernitgruppe (tetr.) (vielleicht mkl.-pseudotetr.):

$[PO_4]_2Cu(UO_2)_2 \cdot 8H_2O$ = **Kupferuranit** (Torbernit); das Arsenat = Zeunerit.

X. Tantalate, Niobate

Eine Reihe zum Teil kompliziert zusammengesetzter, seltener Mineralien gehört hierher. Die einfachsten sind vom Typus $[NbO_3]_2R^{II}$ und $[TaO_3]_2R^{II}$. Siehe auch Mineralien der Pegmatitparagenesen.

1. Columbitgruppe $[NbO_3]_2R^{II}$ und $[TaO_3]_2R^{II}$:

R^{II} = (Fe, Mn). Rhombisch als Columbit (Niobit) und Tantalit;
Manganhaltig = Manganotantalit; Zinnhaltig = Ixionolith;
Tetragonal als Mossit und Tapiolith.

2. Fergusonitgruppe: $[(Nb, Ta)O_4]Y$ = Fergusonit (tetr.):

3. Mikrolithgruppe:

Mikrolith vorwiegend $[Ta_2O_7]Ca_2$ mit F und OH (kub.); Ce-haltig = Koppit (kub).
Vorwiegend $[Nb_2O_7]_3Y_2Fe_3$ = Samarskit (uranhaltig) (rh.);
$[Ta_2O_7]_3Y_4$ = Yttrotantalit (rh.), Fe-reich.

Hierher auch Blomstrandin, Priorit, Polykras, Aeschynit, Dysanalyt, Chalkolamprit, Endeiolith usw. (Siehe auch nächste Abteilung.)

XI. Sogenannte Titanate, Zirkonate, Thorate und ihre Verbindungen mit Silikaten

Die Zusammensetzung der Mineralien dieser Gruppe ist ebenfalls eine äußerst wechselvolle. Die Formulierung ist sehr oft noch zweifelhaft. Man vergleiche die Zusammenstellungen unter Paragenesen der Pegmatitmineralien.

1. Vom Perowskittypus

$[TiO_3]Ca$ = **Perowskit** (pseudokub.):
$[TiO_3]Ba \cdot 3SiO_2$ = Benitoit (trigonal holoedrisch).

2. Vom Titanittypus

$[SiO_5]^{Ti}_{Ca}$ (mkl.) = **Titanit** (z. T. Leukoxen).
Dazu Yttrotitanit; Eisen-Titanit = Grothit;
manganhaltiger Titanit = Greenovit.

3. Sogenannte Silikotitanate verschiedener Zusammensetzung

Na-Fe^{III}-Si-Ti-Verbindung = Narsarsukit (tetr.);

Na-Ba-Si-Ti-Verbindung = Leukosphenit (mkl.);
Na-Ti-Si-Verbindung ($Na_2Ti_2Si_2O_9$) = Lorenzenit (rh.);
Ca-Na-haltig = Molengraaffit.
Arm an Ti (mit Na, K, Mn, Fe, Si) = Neptunit (mkl.).

4. Astrophyllit-Johnstrupit-Rinkit-Mosandritgruppe

Von Epidot-ähnlicher Zusammensetzung mit Ce, La, Nd, Pr, Ti = Mosandrit, Johnstrupit, Rinkit (mkl.), oft F-haltig.
Von Sprödglimmerzusammensetzung mit F, Ti = Astrophyllit (rh.).

5. Sogenannte Silikozirkonate verschiedener Zusammensetzung

Katapleïtgruppe: (ungefähr $H_4Na_2ZrSi_3O_{11}$) = Katapleït (rho.?);
Zinnhaltig = Stokesit; (ungefähr $H_6Na_2ZrSi_6O_{18}$) = Elpidit (rh.).

Eudialytgruppe:
Chlorhaltiges Na-Ca-Zirkonsilikat mit Fe, Ce = **Eudialyt** (rho.);
stärker Mn-haltig = **Eukolit** (rho.).
Verwandt Steenstrupin, (rho.).

Zirkonaugitgruppe:
Fluorhaltiges NaCaMnFe-Zirkonsilikat (mit Nb, Ta, Ti) = Låvenit (mkl.);
Fluorhaltiges NaCa-Zirkonsilikat und -Niobat = Wöhlerit (mkl.);
Fluorhaltiges NaCa-Zirkon-Titan-Silikat = Rosenbuschit (Zirkonpektolith) (mkl.);
Triklin der Hjortdahlit.

6. Vorwiegend Nb-Titanverbindungen, z. T. Th- oder U-haltig

Ti-Nb-Verbindung von Ca, Fe, Mn, Ce, Na_2 = Dysanalyt (kub.);
ähnlich Nb-reicher mit Th, Zr, F = Pyrochlor (kub.) und Pyrrhit (kub.);
Ti-Nb-Verbindung von Y, Er, Ce mit U, Th = Polykras und Euxenit (rh.);
Ce, -Th-reich, sonst ähnlich = Aeschynit; Zr-haltig = Polymignit (beide rh.).

XII. Silikate

Zu den Silikaten gehören die neben Quarz und Calcit am häufigsten auftretenden Mineralien. Über die Verbindungsverhältnisse der wichtigeren Typen sollen, ohne Rücksicht auf den konstitutionellen Bau, den Polymerisationsgrad usw. die nachfolgenden Zusammenstellungen Aufschluß geben. Zu [SiO_4], [SiO_5], [SiO_6] zusätzliches SiO_2 wird gewöhnlich in die Klammer gefaßt. Es ist beispielsweise in unserer Schreibweise das von *Clarke* angenommene Radikal Si_3O_8 = [$SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2$]. Um drei- und zweiwertige Metalle sofort zu unterscheiden, werden die ersteren oben, die letzteren unten an die Si-Gruppe angehängt. (Zum Beispiel $[SiO_4]^{Al}_{Na}$).

Die Schreibweise hat, wie wir später sehen werden, manches für sich. Insbesondere gibt sie sofort über den verschiedenen Silifizierungsgrad Auskunft.

1. Gewöhnliche wasserfreie Silikate

Im wesentlichen:

Olivin- und Phenakitgruppe (I, II).	Siehe auch	Tabelle	46	auf	Seite	381.
Augit- und Hornblendegruppe (III).	„	„	49 ff.	„	„	384 ff.
Feldspatgruppe (IV).	„	„	42	„	„	374.
Einfache **Feldspatvertreter** (V).	„	„	25	„	„	312.

Tabelle 25

	Ohne zusätzliches SiO_2	$+ 1\,SiO_2$	$+ 2\,SiO_2$
$[SiO_4]_3 Bi_4$	Eulytin (kub.) (hemim.) Agricolit (mkl.)		
$[SiO_4] Zn_2$	Willemit (rho.) (param.) II		
$[SiO_4] Be_2$	**Phenakit** (rho.) (param.)		
$[SiO_4] MnBe$	Trimerit (trkl.) (pseudohex.)		
$[SiO_4] Mn_2$	**Tephroit** (rh.)	**Rhodonit** (trkl.)	
$[SiO_4] Na_4$		In Arfvedsonit (mkl.) Aenigmatit (trkl.)	
$[SiO_4] Fe_2$	Fayalit = Forsterit — **Olivine** (rh.) I	Orthaugite (rh.) und (mkl.)	
$[SiO_4] Mg_2$	**Monticellit** (rh.)	Orthamphibole (rh.) Diopsid (mkl.) Grammatit, Aktinolith (mkl.) **Augite, Hornblenden** Pyroxene, Amphibole	
$[SiO_4] Ca_2$		**Wollastonit** (mkl.)	
$[SiO_6]^{Al_2}_{Mg}$	Kornerupin (rh.) Prismatin (rh.) III In Augiten und Hornblenden		
$[SiO_6]^{Al_2}_{Fe}$		IV	
$[SiO_6]^{Al_2}_{Ca}$		**Anorthit** (trkl.) ? Barsowit	
$[SiO_4]^{Al}_{Na}$	**Nephelin** (hex.); Carnegieït (trkl.)	Jadeit, in Glaukophan (mkl.), überhaupt in Augiten und Hornblenden	**Albit** (trkl.)
$[SiO_4]^{Fe}_{Na}$	V	Aegirin, Akmit und überhaupt in Alkaliaugiten und -Hornblenden (mkl.)	
$[SiO_4]^{Al}_{K}$	Phakellit (hex.)	**Leucit** (kub. und pseudokub.)	**Orthoklas, Sanidin** (mkl.) **Mikroklin** (trkl.)
$[SiO_4]^{Al}_{Li}$	Eukryptit (hex.)	**Spodumen** (mkl.) Holmquistit (= Li-Glauk.)	mit $3\,SiO_2$ Petalit (mkl.)

Dazu **Granatgruppe** $[SiO_4]_3 {R_2^{III} \atop R_3^{II}}$ kubisch.

Vorwiegend $R^{III} = Al$. Tonerdegranate
- $R^{II} = Ca$ = Grossular (Hessonit);
- $R^{II} = Fe$ = Almandin;
- $R^{II} = Mg$ = Pyrop;
- $R^{II} = Mn$ = Spessartin z. T.

Vorwiegend $R^{III} = Fe$; $R^{II} = Ca$ = Andradit, Melanit, Topazolith, Aplom.
Vorwiegend $R^{III} = Cr$; $R^{II} = Ca$ = Uwarowit.
Titanreiche Granate (Melanit), Schorlomit und Jiwaarit.

$[SiO_5 \cdot SiO_2]ZnCa_2$ = Hardystonit (tetr.); $[SiO_4 \cdot SiO_2]_3 {Al_2 \atop Be_3}$ = **Beryll** (hex.).
Ba-Fe-Silikat = Taramellit (rh.?); Ba-Anorthit = Celsian (mkl.).
Gadolinit und Homilit siehe Seite 316.

2. Verbindungen der einfachen Silikate mit gewöhnlichen Salzen

Mineralien der **Sodalith-Noseanreihe**:

$[SiO_4]_3 {Al_3 \atop Na_3}$ mit:
- $NaCl$ = Sodalith (kub.);
- Na_2MO_4? = Molybdosodalith (kub.);
- Na_2SO_4 = Nosean (kub.);
- $(Ca, Na_2)SO_4$ = Hauyn (kub.);
- Na_2S_3 = Lasurstein (kub.);
- $(Ca, Na_2)CO_3$ = Cancrinit (hex.).

Ähnlich in hexagonaler Ausbildung: Davyn, Cavolinit, Mikrosommit.

Mineralien der **Helvingruppe**:
$[SiO_4]_3(Mn, Fe, Be)_6 \cdot MnS$ = Helvin (kub. hemim.);
Zn-haltig Danalith (kub. hemimorph).

Skapolithgruppe (siehe Tabelle 45 Seite 381).

Mineralien der **Humitgruppe** (siehe Tabelle 48 Seite 383).

Mineralien der **Leukophan-Melinophangruppe**:
$[SiO_4 \cdot SiO_2]CaBe \cdot NaF$ Leukophan (rh. hem.);
$[SiO_6 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]Ca_2Be_2 \cdot NaF$ Melinophan (tetr. tetart.).

3. Tonerdereiche Silikate

Andalusit-Topasgruppe:
$[SiO_5]Al_2$ als **Sillimanit** und **Andalusit** (rh.), als **Disthen** (trkl.);
$[SiO_4F_2]Al_2$ mit $[SiO_4(OH)_2]Al_2$ = **Topas** (rh.);
? $[SiO_6]_3Al_8$ meist Bor-haltig = Dumortierit (rh.);
$[SiO_6]_2 {Al_2 \atop Mg_5} \cdot 5Al_2O_3$ = Sapphirin (mkl.);
$[SiO_6]_2 {Al_5 \atop Fe(OH)}$ = **Staurolith** (rh.).

Ungefähr: $[SiO_4]_3Al_4 \cdot [SiO_4 \cdot SiO_2]_{Mg_2}$(? H_2O), wobei z. T. statt Mg auch Fe = **Cordierit** (rh. pseudohex.). Grandidierit = alkalihaltiges Mg, Ca, Fe-Alumo-Ferrisilikat (rh.?).

Hierher auch Kornerupin und Prismatin, siehe unter Silikate 1.

4. Silikate, die als Doppelsilikate geschrieben werden können

$[SiO_6]{Al_2 \atop Ca} \cdot [SiO_4]Ca_2$ = **Gehlenit** (tetr.);
? $[SiO_6 \cdot SiO_2]{Al_2 \atop R^{II}} \cdot 2[SiO_4]R^{II}_2$ = **Melilith** (tetr.); R vorwiegend Ca, Mg; oft Al weitgehend durch Fe^{III} ersetzt.

Die Granate können als Verbindungen $[SiO_6 \cdot SiO_2]{Al_2 \atop R^{II}} \cdot [SiO_4]R^{II}_3$ aufgefaßt werden. Der Babingtonit (trkl.) als Verbindung oder Mischung von $[SiO_6 \cdot SiO_2]{Fe_2 \atop Ca} \cdot [SiO_6 \cdot SiO_2]{Si \atop Ca_2}$.

Glimmergruppe (mkl. pseudorho.);

Aus dem einfachen **Muskowit**molekül $[SiO_4]_3{}^{Al_3}_{KH_2}$ entstehen in Verbindung mit $[SiO_4]_3(Fe, Mg)_6$ die dunklen **Biotite**. Na-„Muskowit" = **Paragonit**. Reicher an SiO_2 als Muskowit ist der Phengit. Li-haltig: **Zinnwaldit** und **Lepidolith**, meist auch fluorhaltig. Sehr Mg-reicher und Fe-armer Biotit = **Phlogopit**.

$[SiO_6]_2{}^{Al_4}_{CaH_2}$ = Kalkglimmer **Margarit** (mkl.). Siehe auch Seite 394.

Die Glimmer in ihren einfachen Gliedern leiten über zu

5. Einfache wasserhaltige Silikate

Hemimorphit- und Dioptasgruppe:

$[SiO_5]Zn_2H_2$ = **Hemimorphit** (Galmei, Calamin, Kieselzinkerz) (rh. hemim.);
$[SiO_5]ZnCaH_2$ = Klinoedrit (mkl. hemiedr.); $[SiO_5]PbCaH_2$ = Molybdophyllit;
$[SiO_5]^{B}_{CaH}$ = Datolith (mkl.); damit verwandt Euklas, Gadolinit, Homilit;
$[SiO_4]CuH_2$ = **Dioptas** (rho. paramorph), ähnlich Phenakit;
$[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]Ca_2 \cdot NaOH$ = Pektolith (mkl.);
Cs-Al-Silikat = Pollux (kub.). Hier anschließend Zirkonaugit siehe Seite 311.

Zoisit-Epidot-Orthitgruppe (rh. und vorwiegend mkl.):

$\left[SiO_4\right]_3 {}^{Al_2}_{\substack{R^{III} \\ R_2}} \cdot OH$. Siehe Seite 393.

$\left[SiO_4\right]_3 {}^{Al_2}_{\substack{Ca_2 \\ H_2}}$ = Prehnit (rh.); ähnlich wie Zoisit-Fouquéit.

Lievrit-Vesuviangruppe:

$[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Fe(OH)}_{Fe_2Ca}$ = **Lievrit** (Ilvait) (rh.). Ein kompliziert gebautes OH- oder F, Cl-haltiges Ca-Al-Silikat = **Vesuvian** (tetr.); ungefähr $\left[SiO_4\right]_5 {}^{Al_2}_{\substack{Al(OH) \\ Ca_6}}$.

Lawsonitgruppe:

$[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca} \cdot 2H_2O$ = ? Lawsonit (rh.), Hibschit (kub.);
$[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Mn} \cdot 2H_2O$ = Karpholith (mkl.);
$[SiO_6 \cdot SiO_2]Be_4 \cdot H_2O$ = Bertrandit (rh.) (hemim.).

Sprödglimmergruppe (mkl.):

$[SiO_6]^{Al_2}_{Fe} \cdot H_2O$ = **Chloritoid**; Mn-haltig Sismondin;
vielleicht ? SiO_2-reicher = Ottrelith;
Wasserhaltiges Ca-Mg-Al-Silikat = Xantophyllit (mkl.).

Chlorit-Serpentin-Talkgruppe (mkl. meist pseudorho.)

$m[SiO_6]^{Al_2}_{Mg} \cdot Mg(OH)_2 \cdot H_2O \cdot n[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Mg_3}_{H_2} \cdot H_2O$ = **Chlorite**;
$[SiO_6 \cdot SiO_2]Mg_3H_2 \cdot H_2O$ = **Serpentin**.
$[SiO_6 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]Mg_3H_2$ = **Talk**. Siehe auch Seite 395
Anschließend ? krist. = Meerschaum.

Kaolin-Pyrophyllitgruppe (mkl.):

$[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{H_2} \cdot H_2O$ = **Kaolin**; $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Fe_2}_{H_2} \cdot H_2O$ = Nontronit;
$[SiO_6 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{H_2}$ = Pyrophyllit oder = $[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{H}$.

6. Zeolithe und verwandte Silikate

Die Zeolithe sind wasserhaltige Mineralien von verschiedenem SiO_2-Gehalt und meist ziemlich komplizierter Zusammensetzung. Der Wassergehalt ist wechselnd und wohl eine Funktion des Dampfdruckes und der Temperatur. Die angegebenen Zahlen entsprechen

den unter gewöhnlichen Bedingungen meist gefundenen Werten. (Siehe auch Seite 397.)

Manche verschieden kristallisierenden Zeolithe haben sehr ähnliche Zusammensetzung, währenddem ähnliche Kristallstruktur für Glieder mit sehr variablem SiO_2-Gehalt angenommen werden muß.

Die Hauptgruppen sind die **Skolezit**gruppe• (rh. und mkl.), die **Chabasit**gruppe$^{\Delta}$ (rho.), die **Phillipsit**gruppe+ (mkl., mehrfach verzwillingt) und die **Heulandit**gruppe¯ (mkl.). Der Name Zeolith bedeutet Siedestein, die Mineralien schmelzen unter Aufschäumen (Wasserabgabe). Sie sind durch Säuren leicht zersetzbar. Es muß bemerkt werden, daß SiO_2- und H_2O-Gehalt von verschiedenen Forschern verschieden angegeben werden. Es scheint, daß dies mit den eigentümlichen Abbaumöglichkeiten und der kontinuierlichen Wasserabgabe im Zusammenhang steht. Die Arten sind also schlecht definiert.

	Vorwiegend $[SiO_6 \cdot n\,SiO_2]^{Al_2}_{R^{II}}$; R^{II} = Ca (Ba, Sr)	Vorwiegend $[SiO_6 \cdot n\,SiO_2]^{Al_2}_{R^{I}_2}$; R^{I} = Na, seltener K
↑ 1 SiO_2	mit $2\frac{1}{2}\,H_2O$ = Thomsonit• (rh.) mit $2\,H_2O$ = Lawsonit (rh.)	
↗ 2 SiO_2	mit $3\,H_2O$ = { Skolezit• (mkl. hemiedr.) / Wellsit+ (mkl.) } mit $4\,H_2O$ = Levyn$^{\Delta}$ (rho.)	mit $2\,H_2O$ = **Natrolith**• (rh.) (Mischkristalle mit Skolezit heißen Mesolithe) (trkl. oder mkl.)
SiO_6 → 3 SiO_2	mit $4\,H_2O$ = Laumontit• (mkl.) mit $6\,H_2O$ = **Chabasit**$^{\Delta}$ (rho.) mit $5\,H_2O$ = **Phillipsit**+ (mkl.)	mit $2\,H_2O$ = Natronleucit-Hydrat = **Analcim** (kub.) mit $5\,H_2O$ = Herschelit$^{\Delta}$ (rho.)
↘ 4 SiO_2	mit $7\,H_2O$ = Acadialith$^{\Delta}$ (rho.) mit $4-5\,H_2O$ = **Harmotom** (Ba)+ (mkl.) ? mit $5\,H_2O$ = Brewsterit (Sr)¯ (mkl.) (meist SiO_2-reicher)	mit $6\,H_2O$ = Gmelinit$^{\Delta}$ (rho.) (oder SiO_2-ärmer)
↓ 5 SiO_2	mit $6-7\,H_2O$ = **Desmin**+ (mkl.) mit $5-6\,H_2O$ = { Epistilbit¯ (mkl.) / **Heulandit**¯ (mkl.) }	

$[SiO_6 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ba} \cdot 3\,H_2O$ = Edingtonit (rh. hemiedr.);

$[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca} \cdot 4\,H_2O$ = Gismondin (tetr. oder pseudotetr.).

Zur Heulanditgruppe anhangsweise gehörig:

Zwei sehr wasser- und SiO_2-reiche Ca-Al-Silikate: Stellerit (rh.) und Mordenit (mkl.).

Apophyllitgruppe:

$[SiO_6 \cdot 3\,SiO_2]^{Ca_2}_{(K,H)_4} \cdot 2\frac{1}{4}\,H_2O$ = **Apophyllit** (tetr.);

$[SiO_4 \cdot SiO_2]\,CaH_2 \cdot H_2O$ = Okenit (rh.).

Fluorhaltig der rhomboedrische Zeophyllit.

Sehr kieselsäurereich (angegeben zu $KHCa_2Al_2Si_{12}O_{30}$) = Milarit (pseudohex.).

7. Borsilikate und Verwandte (Gadolinit-Euklas-Gruppe)

Die Zusammensetzung mancher Borsilikate ist noch unsicher.

Datolithgruppe (mkl.):

$[SiO_5]_2{}^{B_2}_{Ca_2H_2}$ = **Datolith**; $[SiO_5]_2{}^{B_2}_{Ca_2Fe}$ = Homilit;

$[SiO_5]_2{}^{Y_2}_{Be_2Fe}$ der Gadolinit sowie $[SiO_5]_2{}^{Al_2}_{Be_2H_2}$ = Euklas sind damit verwandt.

Der Gadolinit enthält auch Cer, Lanthan, Praesodym, Neodym und Thorium.

Danburit-Axinitgruppe:

$[SiO_6 \cdot SiO_2]{}^{B_2}_{Ca}$ = Danburit (rh.). Topas-ähnliche Formen.

Ungefähr $[SiO_4]_4{}^{Al_2B}_{(Ca,Mn)_3H}$ = **Axinit** (trkl.), oft Fe-Mn-haltig;

Borhaltiges Mg-Ca-Fe-Al-Silikat = Serendibit (mkl. oder trkl.).

Turmalingruppe (rho. hemim.). Siehe Seite 396.

2. Polymorphie

Nachdem man gefunden hatte, daß Kristalle von der gleichen chemischen Zusammensetzung, auch wenn sie von verschiedenen Flächen begrenzt sind, gleiche physikalische Eigenschaften aufweisen (beispielsweise: Spaltbarkeit, Dichte, Härte, optische Eigenschaften), schien der Begriff der Kristallart in sehr einfacher Beziehung zum Chemismus zu stehen. Die verschiedenen Flächenformen derartiger Kristalle lassen sich bei gegebenen äußeren Bedingungen auf dasselbe Achsenverhältnis (dieselbe Einheitsfläche) beziehen, wobei einfache rationale Zahlen als Indizes resultieren. Alle Kristalle, die in solch enger Beziehung zueinander stehen, denen also, nach unseren Darlegungen im Abschnitt der Kristallphysik, die vollständig gleiche Struktur zukommen muß, werden zu einer Kristallart zusammengefaßt.

Die Verallgemeinerung, daß zu jedem Chemismus eine und nur eine Kristallstruktur (ein Achsenverhältnis bei gegebenen äußeren Bedingungen) gehöre, schien nahe zu liegen. Ihre Gültigkeit wird jedoch zweifach eingeschränkt, nämlich durch die Erscheinungen des Polymorphismus und des Isomorphismus. Polymorphismus (Vielgestaltigkeit) bedeutet, daß Substanzen von bauschal gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Kristallstruktur besitzen können und infolgedessen Kristallformen bilden, die bei gleicher Symmetrie auf verschiedene Achsenverhältnisse bezogen werden müssen, oder denen gar eine verschiedene Symmetrie zukommt. Isomorphismus (Gleichgestaltigkeit) bedeutet, chemisch verschiedene Substanzen können strukturell so ähnlich gebaut sein, daß analoge Flächen fast genau die gleichen Winkel miteinander bilden. Die Achsenverhältnisse sind einander nahezu gleich.

Wir betrachten zunächst die Erscheinungen der von *E. Mitscherlich* entdeckten Polymorphie oder des Polymorphismus. Man nennt die Substanz, die bei gleicher chemischer Bauschalzusammensetzung zwei-, drei- oder vierfach verschiedene Strukturen besitzen kann, di-, tri- oder tetramorph (allgemein polymorph). Die einzelnen Kristallarten heißen Modifikationen dieser Substanz.

Die Erscheinungen müssen wir vom physikalisch-chemischen und vom strukturellen Standpunkte aus betrachten.

a) Physikalisch-chemische Beziehungen zwischen den einzelnen Modifikationen einer Substanz

Wenn wir wissen, daß eine Substanz von bestimmtem Bauschalchemismus in mehreren Modifikationen kristallisieren kann, so drängt sich uns unwillkürlich die Frage nach den Beziehungen zwischen diesen auf. Unter welchen Bedingungen tritt die eine, unter welchen die andere Modifikation auf? Ist zwischen den Modifikationen selbst eine Beziehung derart vorhanden, daß unter gewissen Bedingungen die eine in die andere sich umwandelt? Allgemein gibt über diese Fragen die physikalische Chemie Antwort.

Zunächst wissen wir, daß irgend ein System von bestimmtem Chemismus so lange sich innerlich verändern kann, bis ein gewisser Zustand erreicht ist, den man Gleichgewicht nennt. Dieser ohne unser Zutun von statten gehende Prozeß hat, wie der 2. Hauptsatz der Thermodynamik aussagt, stets eine gewisse Tendenz. Alle ohne unser Zutun in der Natur von statten gehenden Prozesse sind irreversibel. Ist der Endzustand erreicht, so geht ohne Änderung der äußeren Bedingungen niemals mehr eine Rückumwandlung in den Anfangszustand vor sich. Zwei Gase, die sich gemischt haben, entmischen sich von selbst nicht. Es müssen sich dann Anfangs- und Endzustand in irgend einer Weise voneinander unterscheiden (beispielsweise der Zustand zweier Gase unvermischt nebeneinander vom Zustand homogener Durchdringung). Es gibt nun eine physikalische Größe, die jedem Zustand als Funktion von Temperatur, Druck und Volumen so zugeordnet werden kann, daß sie bei freiwillig vor sich gehenden Prozessen ständig zunimmt. Es ist die sogenannte Entropie. Die Entropie des Gasgemisches wäre also beispielsweise unter gleichen Bedingungen größer als die Entropie des Systemes der zwei unvermischten Gase.

Für einen Prozeß, den wir zwangsweise reversibel führen, oder den wir uns als Kreisprozeß denken, muß nach vollendetem Zyklus die Entropie wieder gleich geworden sein, sonst wäre ja diese Entropie nicht lediglich vom Zustand abhängig. Die Untersuchung zeigt, daß in solchen und nur in solchen Fällen die Summen aller Wärmemengen, die man bei umkehrbaren isothermen Zustandsänderungen zuführt oder

abführt, jede einzeln dividiert durch die absolute Temperatur, bei der diese Zufuhr oder Abfuhr erfolgt, Null ist. Bei umkehrbaren Prozessen wird daher die Änderung der Entropie beim Übergang von A nach B dem Integral $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ gleichgesetzt. Das veranschaulicht die Entropie als meßbare Größe. Wir können jetzt sagen: „Ein bestimmter Vorgang wird in der Natur von selbst vor sich gehen, wenn dabei die Entropie des Systemes zunimmt" und umgekehrt: „Niemals wird von selbst ein Vorgang stattfinden, bei dem die Entropie des Systemes abnimmt." „Bei konstanter Energie (abgeschlossenes System, dem weder Energie zugeführt noch weggenommen wird) ist ein System dann nur im endgültigen thermodynamischen Gleichgewicht, wenn bei keiner möglichen Änderung seine Entropie zunehmen kann."

Zur Erläuterung der Beziehungen können wir an Stelle der Entropie auch aus ihr abgeleitete Funktionen verwenden. Eine derartige Funktion ist die sogenannte ζ-Funktion. Sie enthält die Entropie mit negativem Vorzeichen. Bei allen von selbst eintretenden chemischen Vorgängen in einem abgeschlossenen System muß somit ζ abnehmen. Mit ihr in Beziehung stehen Größen μ, die sogenannten thermodynamischen Potentiale der Komponenten.

Wenn ε die innere Energie, η die Entropie, v das Volumen eines Systems unter dem Druck P und der Temperatur T sind, so ist

$$\zeta = \varepsilon - T\eta + Pv.$$

In einem abgeschlossenen chemischen System wird die Zahl der sich phänomenologisch verschiedenartig verhaltenden homogenen Teilräume als Zahl der Phasen bezeichnet. Es gibt in einem System so viele Phasen, als verschiedene Kristallarten + verschiedene, in sich homogene Flüssigkeiten + Gas oder Dampf vorhanden sind. Die unabhängig von einander variablen chemischen Bestandteile der einzelnen Phasen nennen wir Komponenten. Bestehen zwischen den total vorhandenen chemischen Bestandteilen (Molekülarten) gewisse Reaktionsgleichungen, so ist die Zahl der unabhängigen Bestandteile (Komponenten) der Totalzahl weniger der Zahl der verschiedenen voneinander unabhängigen Reaktionsgleichungen äquivalent. Soll nun in einem mehrphasigen (heterogenen) System Gleichgewicht vorhanden sein, so darf offenbar dadurch, daß wir unter Konstanthaltung der äußeren Bedingungen die eine Phase auf Kosten der anderen vermehren, keine Änderung der gesamten ζ-Funktion auftreten. Denn würde eine solche eintreten, so würde bei Abwicklung des Prozesses in einer bestimmten Richtung die Änderung stets als Abnahme dieser Funktion darstellbar sein. Es wäre dann diese einsinnige chemische Reaktion auch ohne unser Zutun möglich, der Gesamtzustand dürfte noch nicht als Gleichgewichtszustand bezeichnet werden. Damit Gleichgewicht vorhanden ist, müssen zunächst in einem sich selbst überlassenen, keinem besonderen Zwange ausgesetzten System die Temperatur- und Druckwerte aller Phasen einander gleich sein. Die Änderung, welche die ζ-Funktion einer Phase Ph′ bei konstanter Temperatur und konstantem Druck dadurch erleidet, daß die Menge dm_1' der Komponente 1 hinzugefügt wird, nennen wir $\mu_1' dm_1'$. μ_1' heißt das thermodynamische Potential der Komponente 1 in der Phase Ph′, es ist offenbar $= \left(\frac{d\zeta_1}{dm_1'}\right)_{PT}$.

Die gesamte Änderung des thermodynamischen Potentials einer die Komponenten 1, 2, 3 . . . . . . n enthaltenden Phase bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ist dann gegeben durch

$$(d\varphi')_{PT} = \mu_1' dm_1' + \mu_2' dm_2' + \mu_3' dm_3' + \ldots\ldots \mu_n' dm^{n'}.$$

Analoge Gleichungen gelten für die Phasen Ph'' . . . Ph''' . . . Ph^m.

Im Gleichgewicht muß bei Vermehrung der einen Phase auf Kosten der anderen die Gesamtänderung des thermodynamischen Potentials Null sein, d. h.

$$(d\zeta')_{PT} + (d\zeta'')_{PT} \ldots\ldots = 0 = \Sigma\mu dm.$$

Nun ist Σ dm selbst gleich Null, da ja weder Masse zum System hinzugefügt, noch Masse weggenommen wird. Der Ausgleich findet innerhalb des Systems selbst statt. Daraus folgen für Gleichgewichtszustände die weiteren Bedingungsgleichungen

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \ldots\ldots \mu_1^m,$$
$$\mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \ldots\ldots \mu_2^m,$$
$$\mu' n = \mu'' n = \mu''' n = \ldots\ldots \mu^m n.$$

Das heißt: Die thermodynamischen Potentiale jeder einzelnen Komponente in den im Gleichgewicht befindlichen Phasen müssen einander gleich sein. Käme eine Komponente in einer Phase nicht vor, so müßte ihr thermodynamisches Potential in dieser Phase größer als in allen anderen sein, deshalb tritt sie darin nicht auf. Die Zahl der auf dem Gleichheitsprinzip der thermodynamischen Potentiale beruhenden Bedingungen, daß bei konstantem Druck und bei konstanter Temperatur Gleichgewicht herrsche, ist somit n (m — 1), wenn m die Zahl der Phasen, n die Zahl der Komponenten ist. Verglichen mit der Zahl der Variablen, resultiert daraus die sogenannte Phasenregel, auf die wir später zurückkommen werden.

Nicht alle Gleichgewichte sind ohne Änderung der Bedingungen unendlich lange Zeit haltbar. Wir können uns wohl vorstellen, daß in einem System bei gegebener Temperatur und bei gegebenem Druck die thermodynamischen Potentiale jeder Komponente in allen Phasen gleich sind, ohne daß das Gesamt-ζ das kleinste ist, welches das System unter diesen Bedingungen besitzen kann. Es gibt dann noch einen Gleichgewichtszustand, der aus dem ersten durch Potentialverminderung, d. h. Entropievermehrung, hervorgehen kann. Die diesbezüglichen Reaktionen werden unter Umständen ohne unser Zutun von statten gehen. Nur der Gleichgewichtszustand, dem von allen Zuständen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur der kleinste Wert ζ zukommt, wird absolut unveränderlich bleiben. Die Natur hat für derartige Gleichgewichtszustände, die wir als stabil bezeichnen, eine gewisse Vorliebe. Alle anderen Gleichgewichtszustände, für die ζ nicht der minimale Wert ist, heißen labil oder instabil. Sie können sich freiwillig in den stabilen umwandeln.

Die Eigenschaften der Größen μ und ζ gestatten uns nun, die zwischen den einzelnen Modifikationen einer Substanz bestehenden Beziehungen zu überblicken. Es ist, da es sich um eine einzige Substanz handelt, nur eine unabhängige Komponente vorhanden; deren Potential in den verschiedenen Phasen (Modifikationen) sei μ', μ'', μ''' . . . . . .

Zwei Modifikationen werden dann miteinander im Gleichgewicht sein, wenn $\mu' = \mu''$ ist. Das Gleichgewicht wird stabil sein, wenn es sich zugleich um den kleinstmöglichen Wert der ζ-Funktion, also in diesem Falle auch der μ handelt. Ist bei gegebenen Bedingungen μ' der Modifikation (') größer als als μ'' der Modifikation (''), so kann sich die erste Modifikation freiwillig in die zweite, niemals aber die zweite freiwillig in die erste umwandeln. Wir würden dann die Modifikation ('') stabiler als die Modifikation (') nennen. Die Größe der μ-Werte gibt

direkt über den Stabilitätsgrad Auskunft. Die ζ-Funktionen und damit auch die thermodynamischen Potentiale sind nun, wie die Gleichung auf Seite 318 zeigt, Funktionen von der Temperatur T und dem Druck P. Die Funktionen sind den absoluten Werten nach für jede Phase verschieden, es nimmt aber, wie eine Differentiation der Gleichung zeigt, ganz allgemein ζ mit steigender Temperatur ab, mit steigendem Druck zu. Wir denken uns in einer Horizontalebene in einem rechtwinkligen Koordinatenkreuz Temperatur- und Druckwerte abgetragen. Zu jedem Wertepaar, bei dem eine Modifikation überhaupt existieren kann, gehört ein thermodynamischer Potentialwert dieser Phase. Wir tragen den Wert in irgend einer Einheit senkrecht zur Horizontalebene auf einer in dem betreffenden P-T-Punkt errichteten Ordinate ab. Indem wir das für alle P-T-Werte tun, bilden die Endpunkte der Ordinaten eine μ'-Fläche für die betreffende Modifikation. Sie zeigt die Abhängigkeit dieser μ' von P und T (Fig. 455).

Für eine zweite Modifikation ($''$) resultiert eine neue μ''-Fläche. Die beiden Flächen werden sich im allgemeinen in einer Kurve schneiden, beispielsweise Kurve AB der Figur 455. Bei Temperaturen und Drucken (auf A′B′ Fig. 455), die zu dieser Kurve gehören, sind somit die beiden Modifikationen miteinander im Gleichgewicht, da dann $\mu' = \mu''$ ist. Temperatur und Druck dieser Gleichgewichtszustände sind gemäß der Kurve A′B′ voneinander abhängig. Auf der einen Seite der Kurve A′B′ in der P-T-Ebene liegen P-T-Werte, bei denen die erste, auf der anderen Seite solche, bei denen die zweite Modifikation stabiler ist. Die stabilere ist immer die, deren μ kleiner ist. Einer dritten Modifikation der gleichen Substanz wird eine neue μ'''-Fläche zukommen. Sie kann mit den bereits gezeichneten zwei Flächen (entsprechend realisierteren Gleichgewichten $\mu' = \mu'''$ und $\mu'' - \mu'''$) ebenfalls zwei Schnittkurven bilden, und alle drei Kurven können sich in einem Punkte schneiden. Bei den zu diesen Punkten gehörenden P und T würden dann alle drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sein. Bei anderen PT-Werten ist der Stabilitätsgrad wiederum durch die relative Höhenlage der μ-Flächen bestimmt.

Die μ-Flächen eventuell vorhandener weiterer Modifikationen können alle oder einzelne der bereits betrachteten μ-Flächen schneiden. Es läßt sich aber nicht erwarten, daß auch nur eine dieser Schnittlinien durch den Punkt $\mu' = \mu'' = \mu'''$ gehe. Es werden somit höchstens drei Modifikationen einer Substanz miteinander im Gleichgewicht sein können, und das nur bei ganz bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck. Zwei Modifikationen können bei verschiedenen Temperaturen und Drucken im Gleichgewicht miteinander sein, aber es gehört zu jeder Temperatur ein ganz bestimmter Druck, zu jedem Druck eine ganz bestimmte Temperatur. Die zugehörigen Werte sind durch die Werte der μ-Schnittkurven, wie oben gezeigt, gegeben.

Betrachten wir nun die verschiedenen Modifikationen unter konstantem, gegebenen Druck. Die räumliche Figur wird durch eine senkrecht auf der Druckachse stehende Ebene geschnitten gedacht, die dem gegebenen Druckwert P_1 = konstant entspricht. Jede μ-Fläche einer Modifikation wird in einer Kurve geschnitten. Je zwei Kurven können sich selbst in einem Punkt, d. h. bei einer Temperatur schneiden (Schnittpunkt der Schnittkurven der beiden μ-Flächen mit der P-Ebene). Nur wenn wir P_1 so wählen, daß der Druck einem Dreiphasengleichgewicht entspricht, werden drei μ-Kurven sich in einem Punkte schneiden.

Eine Substanz komme in den Phasen A, B, C, D, E vor, von denen B, C, D, E verschiedene kristallisierte Modifikationen darstellen sollen.

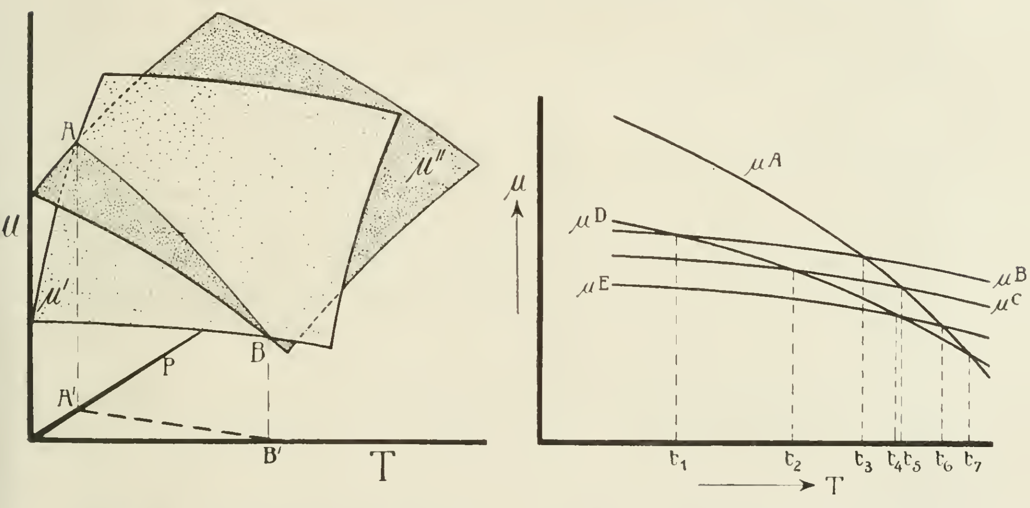


Fig. 455. Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale zweier Modifikationen einer Substanz von Temperatur und Druck.

Fig. 456. Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale verschiedener Zustände einer Substanz von der Temperatur (bei konstantem Druck).

Wir könnten dann bei konstantem Druck etwa eine Figur der Abhängigkeit der μ-Werte von der Temperatur erhalten, wie sie Fig. 456 zeigt. Aus dieser Figur ließe sich über die Beziehungen der Modifikationen zueinander eine große Anzahl von Tatsachen aussagen.

Bei irgend einer beliebigen Temperatur wären freiwillig und direkt verlaufende Umwandlungen nur in Richtung von einer höheren zu einer tieferen Potentialkurve möglich. Es könnte sich also beispielsweise bei der Temperatur t_2 wohl die Modifikation B in D oder C oder E umwandeln, niemals aber etwa E in C oder D oder B. Hingegen können sich, da bei dieser Temperatur C und D (sie besitzen gleiches Potential!) im Gleichgewicht sind, diese beiden wechselseitig ohne Potentialänderung ineinander umwandeln. Umwandlungen der ersten Art, die bei

gegebenen Bedingungen nur einseitig erfolgen, nennt man monotrop oder irreversibel, Umwandlungen der zweiten Art enantiotrop (reversibel) oder Umwandlungen im Gleichgewicht. Der Temperaturwert, bei dem eine enantiotrope Umwandlung zweier Modifikationen möglich ist, heißt der enantiotrope Umwandlungspunkt unter dem gegebenen Druck.

Bei Temperaturen unterhalb des enantiotropen Umwandlungspunktes ist die eine, bei Temperaturen oberhalb die andere Modifikation stabiler. Im Umwandlungspunkt ist der Stabilitätsgrad beider Modifikationen gleich groß. Ganz allgemein ist der Stabilitätsgrad oder die Reihenfolge der relativen Stabilitäten durch die Aufeinanderfolge der realisierbar gedachten μ-Werte bei der Untersuchungstemperatur und dem Druck gegeben. Die absolut stabile Phase ist die, welche von allen möglichen bei den betreffenden Bedingungen den kleinsten Potentialwert besitzt.

Sind in der Fig. 456 alle möglichen Phasen berücksichtigt, so würden somit bis zur Temperatur t_4 E, von t_4—t_7 D von t_7 an A stabile Phasen sein. Keine dieser drei Phasen könnte in den betreffenden Temperaturintervallen in eine andere sich freiwillig umwandeln. Jede besitzt ein Stabilitätsgebiet, ist somit partiell stabil. Die Gleichgewichte E $\rightleftarrows$ D bei t_4 und D $\rightleftarrows$ A bei t_7 wären zugleich stabile Gleichgewichte. C und B der Fig. 456 wären Modifikationen, die bei dem gegebenen Druck total instabil sind.

Bei gegebenen äußeren Bedingungen kann, von Umwandlungspunkten abgesehen, immer nur eine Modifikation einer Substanz absolut stabil sein, für alle anderen besteht die Tendenz oder Möglichkeit, sich in diese Phase umzuwandeln, da ja in der Natur eine Vorliebe für die Zustände möglichst kleinsten thermodynamischen Potentiales besteht. Daß aber der stabilste Zustand in Tat und Wahrheit nicht immer erreicht wird, zeigt eine einfache Überlegung. Wir untersuchen die Mineralien bei gewöhnlichem Atmosphärendruck und etwas variabler Zimmertemperatur. Es sind das ganz beliebige Werte, von denen einer und dann ganz zufällig mit den Werten eines Umwandlungspunktes übereinstimmen könnte. Wenn wir nun, wie das tatsächlich der Fall ist, von ein- und derselben Substanz mehrere Modifikationen studieren können, so darf höchstens eine von ihnen stabil sein. Schon diese einfache Tatsache zeigt uns somit, daß auch im instabilen oder labilen Gebiet Modifikationen existieren können. Theoretisch dürfen wir annehmen, daß sie nicht unendlich lange Zeit haltbar sind, daß von einer Tendenz, sich in die stabile Modifikation umzuwandeln, tatsächlich die Rede sein kann. Das zeigt sich darin, daß oft durch Reiben oder bei Anwendung von sogenannten Katalysatoren die Umwandlung tatsächlich erfolgt. Man spricht daher in dem genannten Falle

von Verzögerungserscheinungen oder von sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeiten. Durch die Katalysatoren würden diese Verzögerungserscheinungen aufgehoben, die Umwandlungsgeschwindigkeit vergrößert. Ganz allgemein erhöht Temperatursteigerung derartige monotrope Umwandlungsgeschwindigkeiten.

Phasen, die sich bei gegebenen Bedingungen nur schwer in andere umwandeln, bezeichnet man als haltbar, und man kann dann die Haltbarkeitsgebiete gegenüber irgendwelchen Einflüssen experimentell abzugrenzen suchen. Selbstverständlich sind die Gebiete der absoluten Stabilität immer auch Gebiete absoluter Haltbarkeit. Bei der Prüfung der mineralischen Modifikationen auf ihre Haltbarkeit im instabilen Gebiet findet man, daß es doch manche gibt, die darin sehr wenig haltbar sind. Besitzen zwei derartige Modifikationen bei gegebenem Druck einen enantiotropen stabilen Umwandlungspunkt, so wandelt sich stets beim Erreichen des Umwandlungspunktes tatsächlich die vorher stabile in die neu stabile Modifikation um.

Eine bekannte, in der Natur außerordentlich häufig erfolgende Umsetzung dieser Art wird am besten das Wesen derartiger Erscheinungen demonstrieren. Es ist der Übergang Eis $\rightleftarrows$ Wasser. Der Vorgang des Schmelzens von Kristallen ist nämlich immer dann der enantiotropen Umwandlung zweier Modifikationen gleich zu setzen, wenn die Schmelze von Anbeginn an die gleiche Zusammensetzung wie der Kristall besitzt. Die Schmelze ist in solchen Fällen, wie jede Modifikation, einer der Aggregatzustände dieser Substanz.

Nun liegt der Umwandlungspunkt (Schmelzpunkt) Eis $\rightleftarrows$ Wasser unter Atmosphärendruck bei 0°, also einer Temperatur, die an der Erdoberfläche in vielen Gebieten im Jahreslaufe teils unter-, teils überschritten wird. Da Kristallisationsverzögerungen oder gar Schmelzverzögerungen nur in geringem Maße auftreten, finden wir die Substanz H_2O je nach den klimatischen Temperaturen als Wasser oder Eis vor und bei Änderung der Temperaturen findet Kristallisation oder Schmelzung statt. Der Vergleich gestattet noch einige Beziehungen abzuleiten. Es ist uns wohlbekannt, daß die Umwandlung Wasser ⟶ Eis unter Wärmeabgabe, die von Eis ⟶ Wasser unter entsprechender Wärmeabsorption erfolgt. Man nennt die auf Gramm- oder Molekulareinheit bezogene Wärmemenge (in Kalorien) Schmelzwärme. Analog ist die Umwandlung einer Modifikation in eine andere mit Wärmeaufnahme beziehungsweise Wärmeabgabe verknüpft, die entsprechende Wärmemenge wird Umwandlungswärme Q genannt. Der Übergang Eis $\rightleftarrows$ Wasser ist auch, wie der zweier Modifikationen, mit einer Volumänderung verknüpft. Diese Volumänderung Δv kann groß oder klein sein und steht im allgemeinen in keiner einfachen Beziehung zur Umwandlungswärme. Beide Größen gestatten experimentell die Bestimmung sich abspielender Umwandlungsprozesse.

Nehmen wir an, ohne uns darüber Rechenschaft zu geben, ob eine so weitgehende Unterkühlung der Schmelze möglich sei, daß in der Fig. 456 A die Potentialkurve der Schmelze sei, so lassen sich noch weitere Folgerungen ziehen. Daß es in dieser Figur nur A sein kann, geht daraus hervor, daß bei Temperaturerhöhung jeder Stoff schmilzt, während bei tieferen Temperaturen die kristallisierten Phasen alle stabiler werden. t_7 ist dann nichts anderes als die stabile Schmelztemperatur von D ($\mu^D = \mu^A$). t_6, t_5, t_3 stellen Schmelzpunkte der dabei instabilen Modifikationen E, C, B dar, und wir erkennen, daß alle diese Schmelzpunkte bei tieferen Temperaturen liegen müssen, als der Schmelzpunkt der stabilen Modifikation.

Für konstante Temperatur und variablen Druck gelten ganz ähnliche Beziehungen. Bei sehr kleinem Druck wird jede feste Phase zu verdampfen beginnen. Der Druck, bei dem bei gegebener Temperatur Dampf und feste Phase im Gleichgewicht sind, heißt Dampfdruck der betreffenden Phase. Ist μ^E das thermodynamische Potential dieser Phase, μ^G das des Dampfes, so ist bei diesem Druck $\mu^G = \mu^E$.

In Fig. 457 ist beispielsweise p_1 der Dampfdruck von E, p_2 der Dampfdruck von C bei der gegebenen Temperatur, wobei C instabiler als E ist. Man leitet ohne weiteres ab, daß der Dampfdruck instabiler Modifikationen bei gegebener Temperatur größer als der Dampfdruck der stabilen Modifikation ist. Und daraus folgt weiter, daß die Löslichkeit instabiler Modifikationen in irgend einem Lösungsmittel größer als die der stabilen Modifikation ist.

Kehren wir nach diesen Einzelbetrachtungen wieder zur Betrachtung der Gesamtabhängigkeit von Temperatur und Druck zurück.

Wir wählen als Beispiel die Substanz S, Schwefel. Schwefel besitzt zwei partiell stabile Modifikationen, den rhombischen und monoklinen Schwefel. Beim Druck von einer Atmosphäre liegt der enantiotrope Umwandlungspunkt bei 95,3° (Temperatur durchwegs in Celsiusgraden). Unterhalb dieser Temperatur ist der rhombische, oberhalb der monokline Schwefel stabil. Der Umwandlungspunkt ändert sich mit dem Druck derart, daß er beispielsweise beim Druck von 1320 kg/cm² bei 151° liegt.

Bei Atmosphärendruck schmilzt der rhombische Schwefel instabil bei 112,8°, der monokline stabil bei 119,25°. Bei relativ kleinen Drucken verdampfen sowohl die festen wie die flüssigen Phasen.

Wir denken uns die Schnittkurven der μ-Flächen von Schwefeldampf (G), rhombischem (Rh), monoklinem (M) Schwefel und Schmelze (L) auf die PT-Ebene projiziert. Es ist in Fig. 458:

abe die Kurve $\mu^G = \mu^{Rh}$, also die Gleichgewichtskurve Rh Schwefel ⇄ Schwefeldampf (Dampfdruckkurve des rhombischen Schwefels);

bc = die Kurve $\mu^M = \mu^G$, also die Gleichgewichtskurve M Schwefel ⇄ Schwefeldampf (Dampfdruckkurve des monoklinen Schwefels);

ecd = die Kurve $\mu^L = \mu^G$, also die Gleichgewichtskurve Schmelze ⇄ Dampf (Dampfdruckkurve der Schmelze);

bf = die Kurve $\mu^{Rh} = \mu^M$, also die Gleichgewichtskurve Rh Schwefel ⇄ monoklinen Schwefel (Umwandlungskurve Rh Schwefel ⇄ monoklinen Schwefel);

efg = die Kurve $\mu^{Rh} = \mu^L$, also die Gleichgewichtskurve Rh Schwefel ⇄ Schmelze (Schmelzkurve von rhombischem Schwefel);

cf = die Kurve $\mu^M = \mu^L$, also die Gleichgewichtskurve M Schwefel ⇄ Schmelze (Schmelzkurve von monoklinem Schwefel).

Ist $p_1 = 1$ Atmosphäre, so entspricht h der Temperatur von 95,3°, i der Temperatur von 112,8°, k der Temperatur von 119,25°.

Je drei der 4 μ-Flächen können sich in einem Punkte schneiden. Es gibt b Temperatur und Druck an, bei denen Dampf, rhombischer und monokliner Schwefel im Gleichgewicht sein können ($\mu^G = \mu^{Rh} = \mu^M$). Punkt e entspricht dem Gleichgewicht rhombischer Schwefel, Schmelze, Dampf; Punkt c dem Gleichgewicht monokliner Schwefel, Schmelze, Dampf; Punkt f endlich dem Gleichgewicht rhombischer Schwefel, monokliner Schwefel, Schmelze. Jeder dieser Punkte heißt ein Tripelpunkt.

Links von abfg liegt die μ^R-Fläche am tiefsten, der rhombische Schwefel ist stabil. Im Gebiet bcf liegt die μ^M-Fäche am tiefsten, der monokline Schwefel ist stabil. Rechts von gfcd liegt die μ^L-Fläche am tiefsten, die Schmelze ist stabil. Unterhalb abcd liegt die μ^G-Fläche am tiefsten, der Dampf ist stabil. Die PT-Ebene wird somit durch die Gleichgewichtskurven in Felder (die sogenannten Stabilitäts-

felder) geteilt, die über die absolut stabilen Phasen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken Aufschluß geben.

Man nennt derartige Diagramme wie Fig. 458 Zustandsdiagramme. Die Beziehungen der Modifikationen zueinander sind hinsichtlich der Stabilität erst geklärt, wenn das Zustandsdiagramm bekannt ist. Es fragt sich, ob wir wenigstens über den ersten allgemeinen Verlauf der Gleichgewichtskurven in PT-Diagrammen bei Kenntnis gewisser Größen unter dem Druck von einer Atmosphäre etwas aussagen können. Aus den Gleichungen der ζ-Funktionen und der daraus abgeleiteten thermodynamischen Potentiale ergibt sich die Abhängigkeit von P und T einer Gleichgewichtskurve zweier Modifikationen ein- und derselben Substanz in Form der Gleichung[1]):

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{41{,}30\,Q}{T\,\Delta v},$$

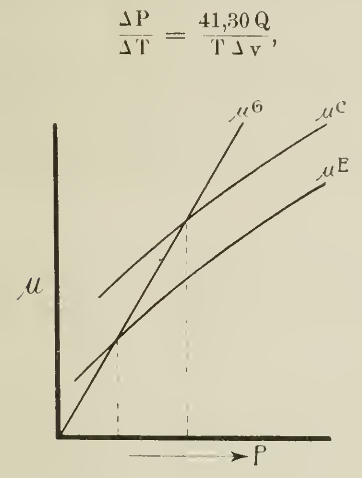


Fig. 457. Abhängigkeit der thermodynamischen Potentiale zweier Modifikationen und des Dampfes einer Substanz. Der Dampfdruck (Gleichgewicht G ⇄ E) ist für die stabilere Modifikation kleiner als für die instabile.

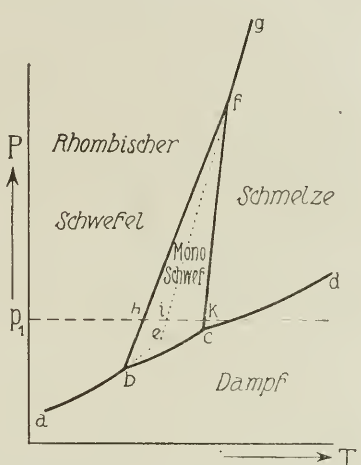


Fig. 458. Zustandsdiagramm des Schwefels mit Stabilitätsfeldern.

wo ΔT die Änderung der Umwandlungstemperatur bei einer möglichst kleinen Änderung des Druckes um ΔP (in Atmosphären gemessen) darstellt. Q ist die Umwandlungswärme in Kalorien pro Gramm, T ist die Umwandlungstemperatur bei 1 Atmosphäre Druck, Δv die Volumänderung pro Gramm der Substanz bei der Umwandlung der einen Modifikation in die andere. Hierbei wird die Umwandlungswärme positiv gerechnet, wenn beim Übergang der Modifikation 1 in 2 (wobei die Volumdifferenz $\Delta v = v_2 - v_1$) Wärme aufgenommen wird. $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ gibt über die Richtung der Gleichgewichtskurven in dem Punkte Auskunft, für die Q, Δv und T bestimmt werden (beispielsweise 1 Atmosphäre).

Betrachten wir die Reaktion in dem Sinne, wie sie bei Wärmezufuhr erfolgt, so ist $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ (beziehungsweise die Tangente an die Kurve) +, wenn Δv positiv ist, negativ, wenn Δv negativ ist.

---

[1]) Erhalten durch Integration der allgemeinen Differentialgleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q}{T\,\Delta v}.$$

Nun wird bei der enantiotropen Umwandlung einer bei tieferen Temperaturen stabileren in eine bei höheren Temperaturen stabilere Modifikation stets Wärme aufgenommen ($Q = +$). Ist dann gleichzeitig Δv positiv, das heißt: besitzt die unter Wärmezufuhr entstehende Modifikation größeres Volumen, so verläuft die Umwandlungskurve in unserer Figur nach rechts. Die Modifikation mit kleinerem Volumen dehnt das Feld größerer Stabilität bei höheren Drucken nach höheren Temperaturen hin aus. Ist Δv negativ, so verläuft die Umwandlungskurve nach links, die Modifikation mit kleinerem Volumen dehnt ihr stabileres Feld bei höherem Druck nach niedrigeren Temperaturen aus. Über die bei einer Umwandlung auftretende Volumänderung gibt ein Vergleich der spezifischen Volumen oder Dichten beider Modifikationen direkt Aufschluß.

Ist eine bei tiefen Temperaturen sicher instabile Modifikation bedeutend dichter als die stabile, so ist immer noch die Möglichkeit vorhanden, daß diese dichtere Modifikation unter hohem Druck stabiler werden kann als die andere. Je geringer unter sonst gleichen Bedingungen Δv ist, umso weniger ändert sich eine enantiotrope Umwandlungstemperatur mit dem Druck. Ein Vergleich der bei Modifikationsänderungen auftretenden Wärmetönungen und der Dichteunterschiede erlaubt somit schon, über die Verhältnisse unter anderen Bedingungen etwas auszusagen.

Neuerdings gestattet das sogenannte *Nernst*sche Wärmetheorem, aus der Umwandlungswärme bei einer Temperatur und der Temperaturfunktion der spezifischen Wärme die Stabilitätsverhältnisse bei konstantem Druck vollständig zu berechnen. Die Umwandlungsgröße bezieht sich dabei auf monotrope oder enantiotrope Reaktionen.

So wichtig die Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse ist, wie sie ein Zustandsdiagramm vermittelt, so wenig vermittelt sie eine allgemeine Lösung der den Mineralogen interessierenden Probleme. Wohl erhalten wir dabei Auskunft über die Richtung, in welcher Umwandlungen erfolgen können. Es fehlen aber die Daten, welche angeben, unter was für Bedingungen Modifikationen unabhängig von ihrem Stabilitätsgrad durch Neukristallisation entstehen. Die Stabilitätsfelder sind im allgemeinen weder identisch mit den Existenzfeldern noch mit den Bildungsfeldern. Welche von mehreren relativ haltbaren Modifikationen unter gewissen Umständen durch Neukristallisation entsteht, ist thermodynamisch nicht berechenbar. Man kann die derartigen Bildungsbereiche oder Bildungsfelder irgend welchen Einflüssen gegenüber nur experimentell abzugrenzen suchen. Ihre Kenntnis ist es gerade, die dem Mineralogen über die Entstehungsbedingungen natürlicher Modifikationen Aufschluß gibt.

Ein von *Allen* und *Crenshaw* untersuchtes Beispiel möge die Sachlage verdeutlichen.

ZnS tritt in der Natur in zwei Modifikationen auf, der kubisch hemimorph kristallisierenden Zinkblende und dem trigonal oder hexagonal hemimorph kristallisierenden Wurtzit. Zinkblende ist bei Atmosphärendruck bis hinauf zu 1020^0 stabiler als Wurtzit. Kristallisiertes Zinksulfid läßt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf saure Zinklösungen (Sulfatlösungen) bei erhöhter Temperatur im Autoklaven darstellen. Es wird dabei als Wurtzit oder Zinkblende ausgeschieden, je nach der Endkonzentration der durch die Reaktion entstandenen Schwefelsäure. Auch bei tieferen Temperaturen ausgeschiedener Wurtzit wandelt sich beim weiteren Erhitzen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration in Zinkblende um.

Fig. 459 gibt über die Beziehungen Aufschluß. Die Temperaturen und Säuregrade (Endkonzentrationen), die durch das Feld oberhalb der Kurve AB dargestellt werden, führen zu reinem Wurtzit, diejenigen des Feldes unterhalb CD zu reiner Zinkblende, während im dazwischen gelegenen Felde Gemische beider Modifikationen gefunden werden. Erhöhte Säurekonzentration begünstigt somit die Bildung und Haltbarkeit der instabilen Modifikation Wurtzit. Damit steht in Übereinstimmung, daß wir annehmen dürfen, in der Natur sei Zinkblende oft aus wenig sauren oder gar alkalischen Lösungen ausgefallen, Wurtzit sekundär aus schwefelsäurereichen Lösungen, wie sie in der Oxydationszone häufig sind.

Das Verständnis derartiger Beziehungen wird erst durch eine Betrachtung der strukturellen Verhältnisse gewonnen. Bevor wir dazu übergehen, wollen wir kurz die Ergebnisse der bisherigen Erörterungen zusammenfassen.

Die Beziehungen der Modifikationen zueinander werden einmal durch den Stabilitätsgrad bestimmt. Es können sich unter gegebenen

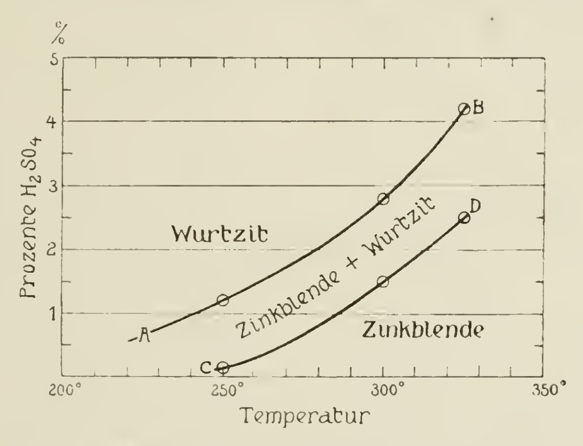


Fig. 459. Bildung von Wurtzit und Zinkblende in Abhängigkeit von Temperatur und Endkonzentration der Säure.

Bedingungen gleich stabile Modifikationen wechselseitig (enantiotrop) ineinander umwandeln, sonst immer nur die weniger stabile in die stabilere. Absolut stabil kann, von besonderen Gleichgewichtsbedingungen abgesehen, stets nur eine Modifikation sein. Zwei Modifikationen können sich im Untersuchungsintervall monotrop oder enantiotrop zueinander verhalten. Im letzteren Falle wechselt der Stabilitätsgrad, und zwar bei gegebenem Druck bei ganz bestimmter Temperatur (Umwandlungspunkt). Die Änderung der Umwandlungspunkte mit dem Druck ist von der Wärmetönung und der Volumänderung der Umwandlungsreaktion abhängig, so daß bei Kenntnis dieser Größen (und ihrer Temperaturfunktionen) über die Stabilitätsfelder erste Aussagen möglich sind. Instabile Modifikationen können unter gewissen Bedingungen sehr haltbar sein. Während die thermodynamischen Bedingungen über

die Richtung allfälliger Umwandlungen vollkommen Aufschluß geben, sagen sie über die Geschwindigkeit, mit der diese Umwandlungen stattfinden, nichts aus. Neben den Haltbarkeitsbeziehungen sind die Bildungsbereiche auszuwerten, die mit den Stabilitätsfeldern nicht identisch zu sein brauchen. Erst nach Kenntnis all dieser Größen lassen sich die Bedingungen der Entstehung und Veränderung von Modifikationen einer Substanz in der Natur überblicken.

b) Die strukturellen Beziehungen zwischen den Modifikationen einer Substanz

Wenn der Chemiker mehrere Verbindungen gleicher Bauschalzusammensetzung kennt, deren Verhalten aber ein verschiedenes ist, so macht er dafür verschiedene Molekularstruktur verantwortlich. Er unterscheidet zwischen isomeren Molekülen, deren Molekulargröße gleich, deren struktureller Bau ungleich ist, und polymeren Molekülen, die sich vor allem in der Molekulargröße unterscheiden. Daran, daß bei gleicher Kristallstruktur gleiches physikalisches und chemisches Verhalten resultiert, muß auch der Mineraloge festhalten. Er wird somit in Einklang mit dem Chemiker das Auftreten verschiedener Modifikationen auf strukturelle Unterschiede zurückführen.

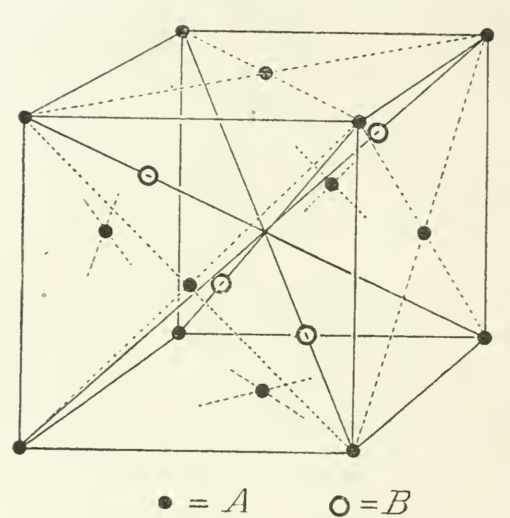


Fig. 460. Atomverteilung im Elementarwürfel des Typus Zinkblende (nach *Bragg*). A = Zn; B = S.

Dabei ist ganz selbstverständlich, daß in den Fällen, wo in der flüssigen Phase oder im Dampf bereits isomere oder polymere Moleküle vorkommen, die Wahrscheinlichkeit der Bildung verschiedener Strukturen beim Kristallisieren am größten ist, so vielleicht, daß jeder Molekelart eine mögliche Modifikation entspricht. Es läßt sich aber von vornherein nicht von der Hand weisen, daß unter Umständen ein- und dieselbe Molekelart in verschiedener Weise zum Kristallgebäude zusammentreten kann. Da in gewissem Sinne jeder Kristall als unbegrenztes Polymerisationsprodukt aufgefaßt werden kann, wird es oft besondere Schwierigkeiten bereiten, den Zusammenhang verschiedener Modifikationen mit verschieden polymeren Molekelarten nachzuweisen. Man mag dann geneigt sein, nur an andersgearteten Zusammentritt des gleichen Moleküls zu denken, wo vielleicht doch eine Beziehung mit molekularen Polymerisationsprodukten vorhanden ist. Die ganze Art des Aufbaues der einfachen Kristalle, mit der Eigentümlichkeit, daß Atom- und Ionenabstände bereits von der ungefähren Größenordnung der Identitätsabstände sind, macht eine Deutung der innerkonstitutionellen Verhältnisse äußerst schwierig, darf aber nicht davon abhalten, derartigen Beziehungen nachzugehen.

Betrachten wir beispielsweise die Struktur der Zinkblende (kubisch hemimorph), die eine der beiden bekannten Modifikationen der Substanz ZnS ist. Fig. 460 zeigt die Atomschwerpunktslage in einem Elementarwürfel nach *Bragg*. Wenn wir die Struktur analysieren, finden wir, daß jedes Zn-Atom im Zentrum eines Tetraeders liegt, an dessen 4 Ecken sich S-Atome befinden. Ebenso ist jedes S-Atom Zentrum eines Tetraeders, in dessen Ecken Zn-Atome liegen (Fig. 461).

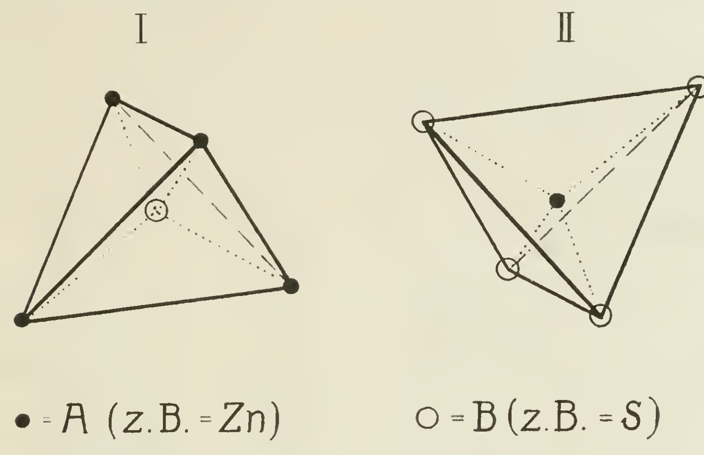


Fig. 461. Strukturschema von Zinkblende.

Es liegen also nicht etwa, einem Molekül ZnS entsprechend, je ein Zn- und ein S-Atom näher beieinander, der konstante kürzeste Abstand zweier Massenteilchen ist der von Zn — S von der Größe 10^{-8} cm.

Man kann sich die Struktur aus Ionen aufgebaut denken oder annehmen, daß Moleküle $[ZnS_4]Zn_3$ vor der Kristallisation vorhanden waren. Nun wandelt sich bei 1020^0 Zinkblende in die Modifikation Wurtzit um, die trigonal oder hexagonal, wahrscheinlich hemimorph, kristallisiert. Beide Modifikationen besitzen bei Zimmertemperatur fast die gleiche Dichte, so daß vermutlich auch die Volumänderung bei der Umwandlung sehr gering ist. *Beckenkamp* und andere haben beobachtet, daß bei der Umwandlung eine der 4 Trigyren der Zinkblende Trigyre bleibt und zugleich Hexagyre wird, während die

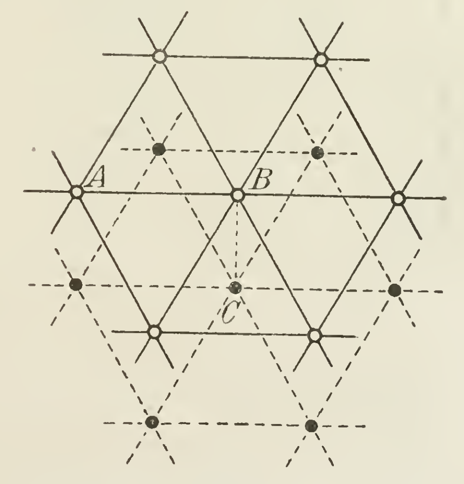


Fig. 462. Atomverteilung auf zwei nächsten (111)-Massenebenen im Typus Zinkblende.

Symmetrieeigenschaften der anderen drei verloren gehen. Das halbe Achsenverhältnis von Wurtzit wird a : c = 1 : 0,8177 angegeben; es kann direkt dem Verhältnis der Identitätsabstände entsprechen. Es ist aber sehr nahe dem Verhältnis des kürzesten Atomabstandes auf einer (111) Ebene im Zinkblendetypus zu dem Abstand zweier nächster gleichatomiger (111) Ebenen (1 : 0,816). In zwei derartigen Ebenen liegen

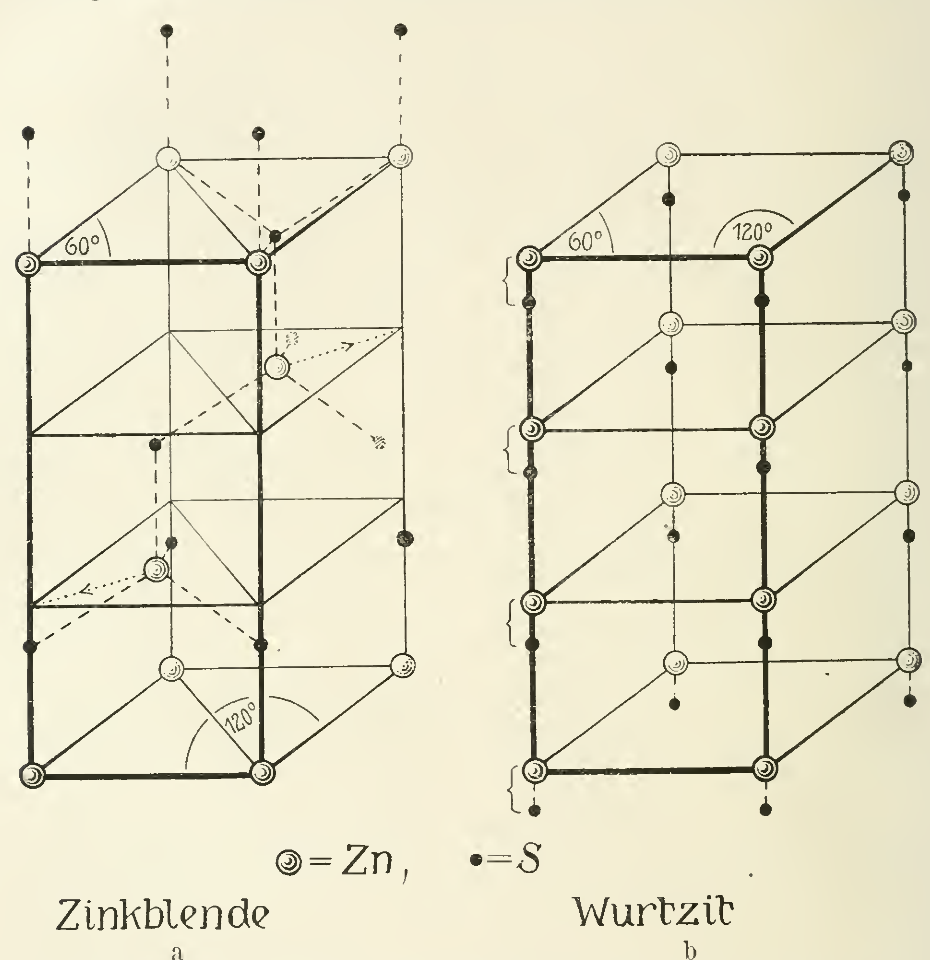


Fig. 463 a und b. Schematische Darstellung der Beziehungen zwischen Zinkblende- und Wurtzitstruktur.

jedoch in Zinkblende die Zn-Atome nicht senkrecht übereinander, sondern gegeneinander verschoben, wie Fig. 462 zeigt.

Die für Wurtzit wahrscheinliche Struktur würde somit aus der von Zinkblende resultieren, wenn jeweilen zwei nächste gleichatomige Ebenen derart gegeneinander gleiten (Translation), daß gleiche Atome senkrecht übereinander zu liegen kommen.

Schneiden wir in beiden Fällen parallel der als Symmetrieachse erhalten bleibenden trigonalen Achse ein Parallelepiped heraus, so wird der Gegensatz beider Strukturen besonders deutlich (Fig. 463 a und b). Es würde bei einer derartigen Translation aus dem Zinkblendetypus ein Typus resultieren, bei dem deutlich (ZnS) als Baugruppe heraustritt, und es würde nahe liegen, die beiden Strukturen mit verschiedenen molekularen Zuständen von ZnS in der molekular dispersen Phase in Verbindung zu bringen.

Es gibt wohl nicht zwei Kristallarten von gleicher Zusammensetzung, die so verschiedenes physikalisches Verhalten aufweisen wie die beiden Modifikationen der Substanz C: Diamant und Graphit.

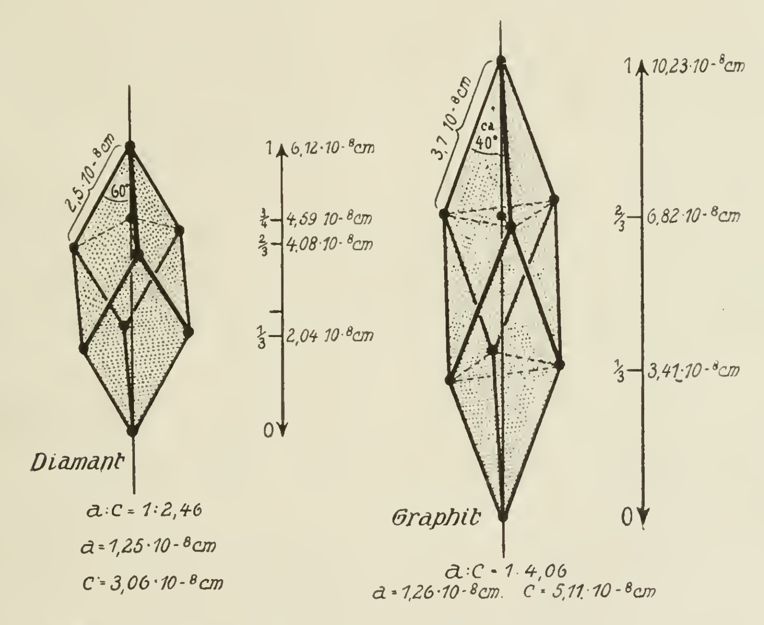


Fig. 464. Einfachste „Elementar“-Rhomboeder von Diamant und Graphit.

Diamant kristallisiert kubisch, Graphit trigonal; Diamant ist farblos, hochlichtbrechend und von höchstbekannter Härte, Graphit ist undurchsichtig, schwarz und von sehr geringer Härte. Während das spezifische Gewicht von Diamant 3,527 ist, ist das von Graphit etwa 2,12. Bei gewöhnlichem Druck ist Diamant bei allen Temperaturen instabil, ja es ist fraglich, ob Diamant bei sehr hohen Drucken stabiler als Graphit wird.

Die Strukturen beider Kristallarten sind hinsichtlich der Atomverteilung bekannt, die des Diamanten wurde von *Bragg*, die des Graphites von *Debye-Scherrer* röntgenometrisch bestimmt. Die Struktur des Diamanten entspricht ganz derjenigen der Zinkblende, nur daß jetzt

die Lagen der Zn- und S-Atome vom gleichen Atom C eingenommen werden (Fig. 461). Die Kantenlänge des Elementarwürfels ist $3{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm. Jedes C-Atom ist im gleichen kürzesten Abstand ($1{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm) von 4 C-Atomen umgeben, deren Schwerpunkte auf die Ecken eines Tetraeders fallen, in dessen Mittelpunkt das erste C-Atom liegt. (Siehe die Figuren für Zinkblende sowie Fig. 465.)

In einem Rhomboeder von den Dimensionen $2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm der Rhomboederkanten liegt ein C-Atom in $\frac{1}{4}$ der trigonalen Hauptachse. Das Achsenverhältnis dieses als Einheitsrhomboeder aufgefaßten Parallelepipeds wäre $a : c = 1 : 2{,}46$ (siehe Fig. 464).

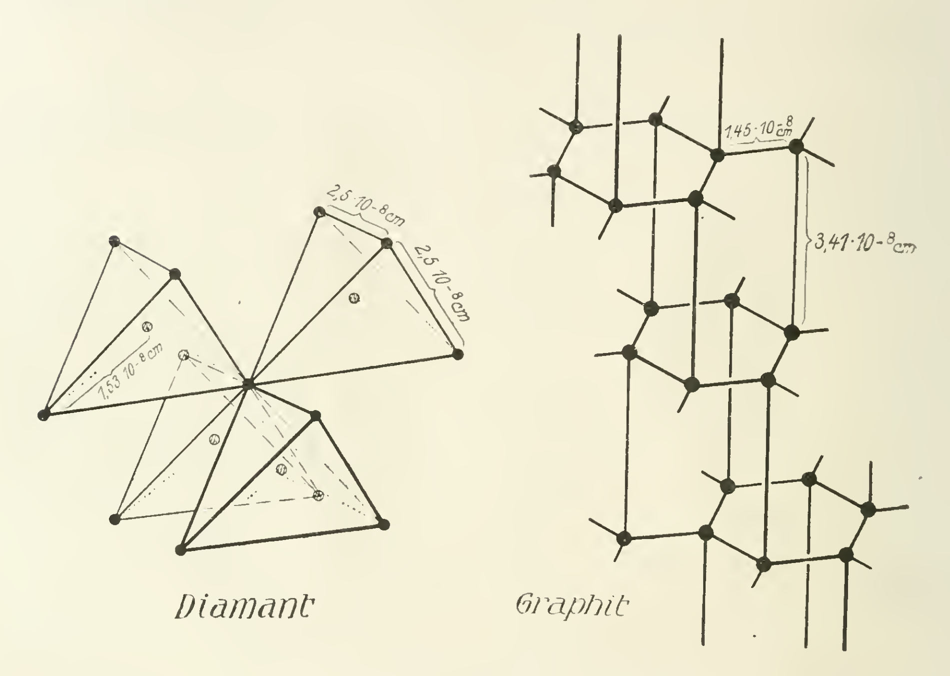


Fig. 465. Bautypus von Graphit und Diamant.

Dem Einheitsrhomboeder des Graphites kommt hingegen die Kantenlänge $3{,}70 \cdot 10^{-8}$ cm und das Achsenverhältnis $1 : 4{,}06$ zu. Es ist somit (entsprechend der geringen Dichte von Graphit) gegenüber dem von Diamant stark in die Länge gezogen. Außerdem liegt nun ein weiteres C-Atom in $\frac{1}{3}$ der c-Achse, also genau in einer Ebene von Rhomboedereckatomen (Fig. 464).

Das hat nun eine ganz andere räumliche Anordnung der nächstbenachbarten C-Atome zur Folge. Man findet, daß jedes C-Atom im kurzen Abstand von $1{,}45 \cdot 10^{-8}$ cm in der (0001)-Ebene trisymmetrisch von 3-Atomen umgeben ist, während es senkrecht dazu nur in sehr loser Verknüpfung mit einem C-Atom steht (Abstand $= 3{,}41 \cdot 10^{-8}$ cm,

deshalb die ausgezeichnete Spaltbarkeit des Graphites parallel (0001). (Siehe Baumotiv Fig. 465.)

In den Ebenen (0001) bilden die C-Atome Sechserringe, wie Fig. 465 zeigt. In Graphit und Diamant sind somit die zwei Strukturtypen von C verwirklicht, die als Gerüste der Molekültypen in der organischen Chemie eine so große Rolle spielen. Diamant entspricht den Methanverbindungen, Graphit in seinem Bau den Benzolderivaten. Der Übergang Graphit-Diamant müßte mit einer starken Kompression und einem Herausspringen einzelner C-Atome aus ihrem Sechserring verbunden sein. Der Übergang Diamant-Graphit ist einer ziemlich einseitigen Dilatation und einem Rückfall einzelner Atome in andere Atomebenen gleichzusetzen.

Bei Strukturverschiedenheiten von Modifikationen, wie sie diese beiden Beispiele zeigen, wird uns wohlverständlich, daß erstens die Entstehung der einen oder anderen Modifikation von der Molekularkonstitution der Lösungen abhängig ist, und daß zweitens eine einmal entstandene instabile Modifikation auch lange haltbar sein kann. Die Umwandlung ist ja mit einer größeren Umstellung des Kristallgebäudes oder gar einem Zerfall und Neuaufbau verknüpft. Dazu wird es immer eines gewissen Anstoßes bedürfen. Wenn das eine Kristallgebäude physikalisch-chemisch gesprochen stabiler ist als das andere, so braucht letzteres noch nicht so unstabil zu sein, daß es ohne weiteres zerfallen muß.

Nun gibt es aber auch eine Reihe von Modifikationsänderungen, die mit so geringer innerstruktureller Umstellung erfolgen, daß bei der Umwandlung die Kristallgestalt als solche völlig erhalten bleibt. Derartige Modifikationen verhalten sich durchweg enantiotrop zueinander, und die Umwandlung erfolgt meistens ziemlich scharf bei der Umwandlungstemperatur, ohne Unterkühlung oder Überhitzung. Es ist dann die instabilere Modifikation der anderen gegenüber sehr wenig haltbar. Bei Zimmertemperatur ist der direkten Untersuchung nur die eine zugänglich.

Beide Modifikationen kristallisieren im gleichem Kristallsystem, aber in verschiedenen Kristallklassen, oder die eine besitzt nur die Pseudosymmetrie der anderen. Fast durchwegs ist die höher symmetrische Modifikation bei höheren Temperaturen beständig. Modifikationen dieser Art kann man mit dem gleichen Mineralnamen belegen und die Unterscheidung durch die griechischen Buchstaben α, β, γ . . . kennzeichnen. Zweckmäßig ist es, durch die Reihenfolge α, β . . . die Stabilitätsbeziehungen von höheren nach tieferen Temperaturen zum Ausdruck zu bringen. Die Anwesenheit eines Umwandlungspunktes bei höheren Temperaturen läßt sich oft durch sogenannte anomale Erscheinungen erkennen.

β-Leucit $[SiO_4 \cdot SiO_2]_K^{Al}$ tritt beispielsweise in der Form von äußerlich kubisch erscheinenden Deltoidikositetraedern auf. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt sich aber, daß die Substanz nicht isotrop ist, sondern aus doppelbrechenden, innig verzwillingten Lamellen besteht. Im Erhitzungsgoniometer gibt sich kund, daß die Flächenwinkel bei Temperaturänderungen nicht ganz konstant bleiben, wie das bei wirklicher kubischer Kristallisation der Fall sein müßte. Sie stimmen also auch nicht genau mit denen eines Deltoidikositetraeders überein. Beim Erhitzen schreitet die Zwillingsbildung oft fort und bei Rotglut (ca. 600°) wird Leucit vollständig isotrop. Von nun an ändern sich die Flächenwinkel nicht mehr (α-Leucit).

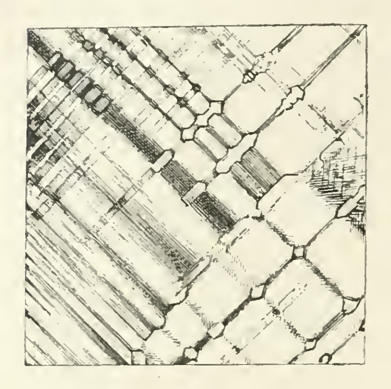


Fig. 466. Zwillingslamellen bei Leucit. Schnitt parallel (001).

Läßt man den wirklich kubischen α-Leucit wieder abkühlen, so zerfällt er bei 600° wieder in ein Aggregat doppelbrechender Individuen, ohne daß das Gesamtindividuum seinen Zusammenhang verliert. Es ist klar, daß derartige Modifikationsänderungen nur mit einer geringen Volumverschiebung verknüpft sein können, sonst würde die Spannung einen totalen Zerfall des Kristallgebäudes zur Folge haben.

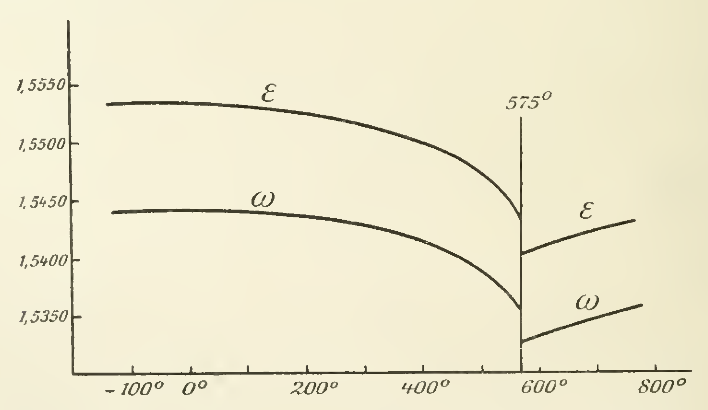


Fig. 467. Brechungsindizes des Quarzes bei Temperaturerhöhung.

Ganz gleich wie Leucit verhält sich β-Boracit. Bei Zimmertemperatur ist er nur pseudokubisch, um bei 265° sich in die wirklich kubisch hemimorphe β-Modifikation umzuwandeln.

Auch das Mineral Quarz (SiO_2) tritt in einer α- und β-Modifikation auf. Bei Zimmertemperatur ist die Symmetrie des Quarzes die der

trigonal (rhomboedrisch) enantiomorphen Klasse (β-Quarz). Erhitzt man Quarz, so ändern sich natürlich alle seine physikalischen und geometrischen Eigenschaften (Dichte, optische Eigenschaften, Flächenwinkel usw.) in kontinuierlicher Temperaturfunktion. Die Brechungsindizes beispielsweise so, wie es Fig. 467 zeigt, die Winkel so, wie es Fig. 468 zeigt.

Je mehr man sich der Temperatur von 575° nähert, umso intensiver werden diese Änderungen. Bei 575° findet im gleichen Sinne eine sprungweise Änderung statt, und oberhalb 575° kann die Temperaturfunktion anders gerichtet sein. Ätzt man bei diesen hohen Temperaturen Quarz, so erweist er sich als hexagonal enantiomorph. Es hat somit die Umwandlungsreaktion β-Quarz (trigonal enantiomorph $\rightleftarrows$ α-Quarz (hexagonal enantiomorph) stattgefunden. Sie ist vollkommen reversibel. Während all dieser Versuche bleibt ein Quarzindividuum als solches erhalten.

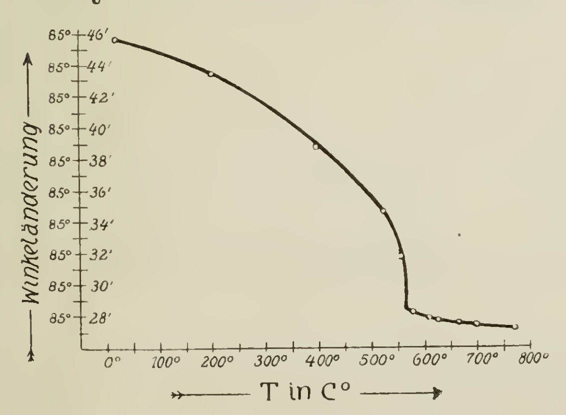


Fig. 468. Winkeländerungen von Quarz beim Erhitzen (nach *Rinne*).

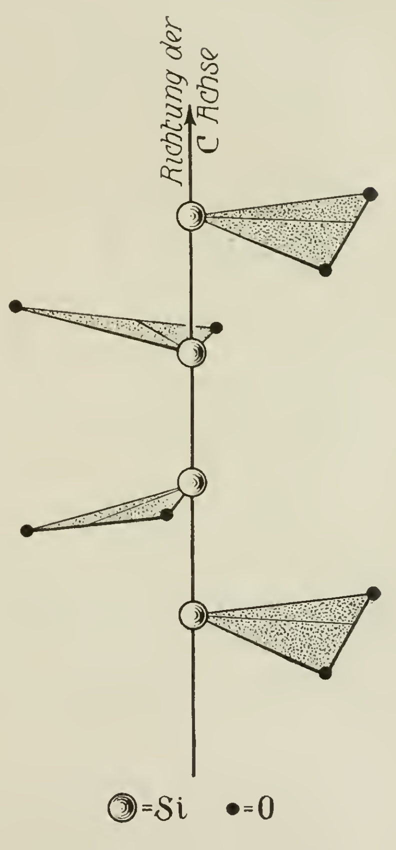


Fig. 469. Vermutliche Anordnung der SiO_2-Komplexe längs einer Helicotrigyre. Das obere Si-Atom ist mit dem untersten ident (parallelgestellt).

An diesem Beispiel läßt sich zeigen, welcher Art innerkonstitutionelle Änderungen bei $\beta \rightleftarrows \alpha$-Modifikationsumschlägen sein können. Es muß sich offenbar um Vorgänge handeln, die im gleichen Sinne schon vor der Modifikationsänderung ohne Symmetrieerhöhung stattfinden können, und die bei der Umwandlungstemperatur sprungweise einen höheren Betrag erreichen. Nun wissen wir (siehe Seite 127), daß Massenteilchen, die nicht in Punkten ohne Freiheitsgrad liegen, außer der allgemeinen Elementargitterdeformation noch gegen Punkte mit geringerem Freiheitsgrad verschiebbar sind ohne Änderung der

Gesamtsymmetrie. Treten derartige Verschiebungen ein und werden bei der Umwandlungstemperatur die Punktlagen mit geringerem Freiheitsgrad, denen sich die beweglichen Atome nähern, sprungweise eingenommen, so ergibt sich das Bild einer β-α-Modifikation.

Schematisch läßt sich die Struktur des trigonalen Quarz folgendermaßen skizzieren. Die trigonale Achse ist, je nachdem, ob es sich um Links- oder Rechtsquarz handelt, als linke oder rechte Schraubenachse ausgebildet. Der Komplex SiO_2 wiederholt sich daher im Elementarparallelepiped dreimal, wie es etwa die Fig. 469 zeigt, wobei allerdings ohne Beweis angenommen ist, daß die Si-Atome auf Helicotrigyren liegen. Die Si-Atomebenen folgen sich in 0, $\frac{1}{3}$ c, $\frac{2}{3}$ c übereinander. Die Schwerpunkte der Si-Atome liegen auf Digyren, während den O-Atomen drei Freiheitsgrade zukommen. Das eine O-Atom des Zweierkomplexes liegt jeweils über, das andere gleichweit unter den Si-Ebenen, und zwar in digyrischer Anordnung (siehe Fig. 470). Wenn sich nun beim Erhitzen die O-Atome in den Pfeilrichtungen bewegen und gleichzeitig ihr Abstand über den Si-Atomebenen immer näher $\frac{1}{6}$c wird, so gelangen sie ständig unter gleichmäßigeren Einfluß der 4 nächstbenachbarten Si-Atome. Die Einzelzusammengehörigkeit zu einem

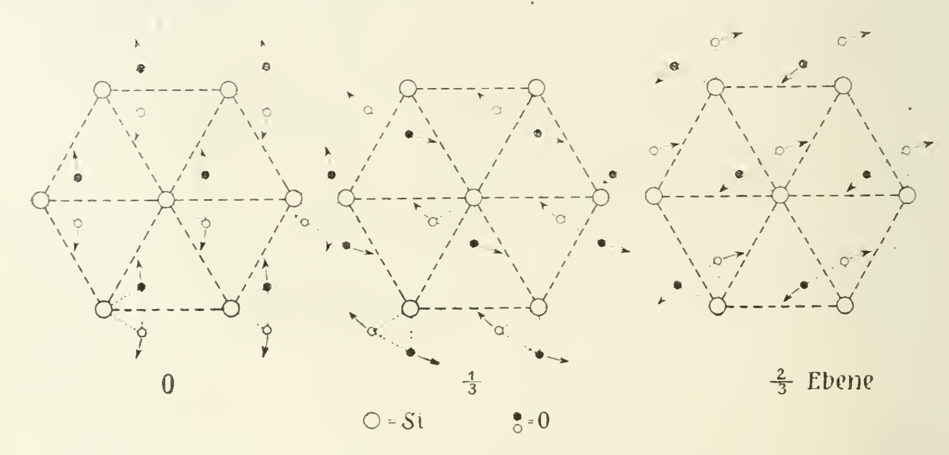


Fig. 470. Schematisches Bild der trigonalen Quarzstruktur auf drei in den Abständen $\frac{c}{3}$ übereinanderliegenden Si-Ebenen.

Si-Atom beginnt sich immer mehr zu lockern, und es läßt sich verstehen, daß bei einer bestimmten Temperatur sprungweise die Lage eingenommen wird, welche von diesen 4 Si-Atomen gleichweit entfernt ist. Diese Lage halbiert in der Projektion auf (0001) die Entfernung zweier Si-Atome und liegt in $\frac{1}{6}$ c über beziehungsweise unter den Si-Atomebenen. Von dem Momente an ist aber die Atomanordnung nicht mehr trigonal (rhomboedrisch) enantiomorph, sondern hexagonal enantiomorph. Die c-Achsen sind jetzt hexagonale Schraubenachsen geworden. Die O-Atome selbst liegen von nun an auf Digyren, die ihre Bewegungsfähigkeit bei Symmetrieerhaltung einschränken (Fig. 471). Betrachten wir ein Si-Atom vor und nach der Umwandlung in bezug auf die Art, wie es von O-Atomen umgeben ist. Vor der Umwandlung kommt ihm nur die Symmetrie einer Digyre, also die Symmetrie der monoklin-hemimorphen Klasse zu, nach der Umwandlung (α-Quarz) gehen durch jedes Si-Atom drei Digyren, es besitzt die Symmetrie der rhombisch hemiedrischen Klasse. Wir können die Umwandlung also auch vom Standpunkte einer Symmetrieerhöhung des Si-Atomes betrachten, die sich dann schon bei Temperaturerhöhung vorbereiten würde. Das läßt es nicht als unwahrscheinlich erscheinen, daß es sich tatsächlich um eine innerkonstitutionelle Strukturänderung des

Si-Atomes handelt. Gestützt wird diese Ansicht noch dadurch, daß auch die SiO_2-Modifikationen Tridymit und Cristobalit eine Umwandlung von diesem Charakter aufweisen. Die Strukturen von Tridymit und Cristobalit selbst sind wesentlich von der des Quarzes verschieden.

Cristobalit kristallisiert kubisch und zerfällt bei ca. 230° in ein doppelbrechendes Aggregat ohne Veränderung der äußeren Form (β-Form).

Tridymit ist hexagonal und zerfällt zwischen 117° und 163° in ein ebenfalls doppelbrechendes Aggregat unter Erhaltung der allgemeinen Kristallgestalt (β-Tridymit). Beide instabilen enantiotropen Umwandlungen sind Quarz gegenüber instabil, doch werden zwischen 870° und 1470° α-Tridymit, oberhalb 1470° α-Cristobalit als jeweilen absolut stabile Phasen stabiler als α-Quarz. Trotz der großen Temperaturunterschiede dieser α-β-Umwandlungen lassen sie sich auf das gleiche Phänomen zurückführen. Die Symmetrie des Si-Atomes erhöht sich in Abhängigkeit von der strukturellen Bindung mit steigender Temperatur.

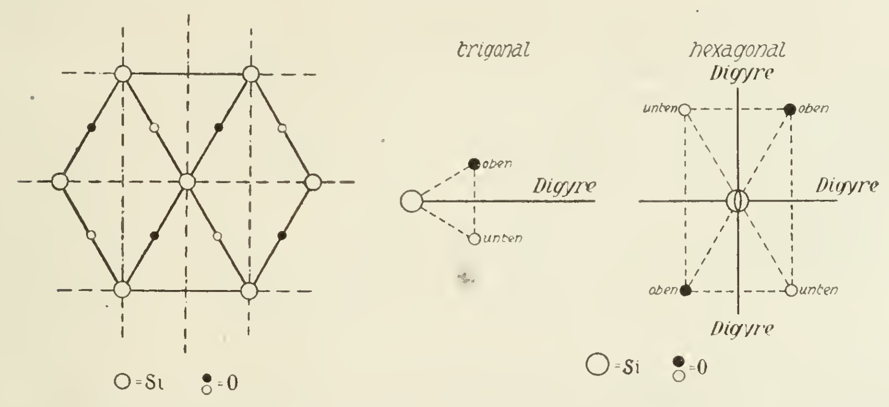


Fig. 471. Eine Ebene der hexagonalen Quarzstruktur. Es bedeuten hier und in Fig. 470 kleine ausgefüllte Kreise Lage der Sauerstoffatome über (bezw. unter), nicht ausgefüllte Kreischen Lage unter (bezw. über) den Si-Atomebenen.

Fig. 472. Strukturschema der Einzelmotive im trigonalen und hexagonalen Quarz.

Es gibt eine ganze Reihe von Modifikationsänderungen dieser Art. Da sie, wie leicht zu verstehen ist, meistens glatt bei der Gleichgewichtstemperatur von statten gehen, da ferner keine sehr große Volumänderung sie begleiten kann, die eine erhebliche Beeinflussung durch Druck zur Folge hat, haben sie als Standardwerte sogenannter „geologischer Thermometer“ Bedeutung erlangt. Gelingt es uns beispielsweise darzutun, daß ein natürlich gebildeter Quarzkristall bei der Abkühlung auf die Untersuchungstemperatur eine α-β-Umwandlung durchgemacht hat, so können wir behaupten, daß er oberhalb 575° gebildet worden ist.

Es gibt nun, wie *Wright* und *Larsen* gezeigt haben, in der Tat einige Kennzeichen (Risse usw.), die für stattgefundene Umwandlung sprechen. Ein negatives Kennzeichen ist die eindeutig trigonal enantiomorphe natürliche Flächenbegrenzung (trigonales Trapezoeder). Quarze, die äußerlich den trigonalen Habitus im Gegensatz zum hexagonalen

Tabelle 26. Die wichtigsten

Chemische Zusammensetzung	Mineralname	Symmetrie	Dichte	Härte
C	Graphit (schwarz)	Rhomboedrisch holoedrisch	2,1	$\frac{1}{2}$—1
	Diamant (farblos)	Kubisch holoedrisch (Anklänge an Hemimorphie)	3,5	10
S	Monokliner Schwefel (gelb)	Monoklin holoedrisch	?	?
	Rhombischer Schwefel (gelb). Außerdem noch wenig bekannte andere Modifikationen.	Rhombisch holoedrisch (mit Anklängen an Hemiedrie)	1,9—2,1	2
FeS_2	Pyrit (speisgelb)	Kubisch paramorph	5,027	6—6$\frac{1}{2}$
	Markasit (speisgelb)	Rhombisch holoedrisch	4,887	6—6$\frac{1}{2}$
Cu_2S	Kubischer Kupferglanz, schwärzlich bleigrau, oft blau angelaufen	Kubisch holoedrisch	—	—
	Kupferglanz (Chalkosin, Chalcocit)	Rhombisch (pseudohexagonal)	5,8	2$\frac{1}{2}$—3
ZnS	Wurtzit (Strahlenblende), meist dunkelbraun	Rhomboedrisch oder hexagonal (wohl hemimorph)	um 4	3$\frac{1}{2}$—4
	Zinkblende (Sphalerit), diamantglänzend, halbmetallisch mit wechselnder Farbe, spaltbar (110)	Kubisch hemimorph	3,9—4,2	3$\frac{1}{2}$—4
HgS	Zinnober, cochenille — scharlachrot	Rhomboedrisch enantiomorph	8—8,2	2—2$\frac{1}{2}$
	Metacinnabarit, meist schwärzlich, ? dritte Modifikation	? Kubisch hemimorph	7,8	?
$[SbS_3]Ag_3$	Pryargyrit (Rotgiltigerz), karmesinrot — rötlich bleigrau, relativ dunkel	Rhomboedrisch hemimorph	5,8	ca. 2$\frac{1}{2}$
	Pyrostilpnit (Feuerblende), gelblich hyazinthrot	Monoklin	4,2—4,3 ?	2$\frac{1}{2}$
$[AsS_3]Ag_3$	Proustit (Rotgiltigerz), cochenillerot, relativ hell	Rhomboedrisch hemimorph	5,5—5,6	ca. 2$\frac{1}{2}$
	Xanthokon (Rittingerit), pomeranzgelbrot	Monoklin	5,54 ?	2$\frac{1}{2}$

polymorphen Mineralien

Stabilitätsbeziehungen	Bildungsbedingungen
Bei gewöhnlichem Druck Graphit durchwegs stabiler als Diamant (Diamant also monotrop zu Graphit). Fraglich, ob bei sehr hohen Drucken Diamant stabiler wird.	Diamanten wurden gelegentlich, meist durch Zersetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen, aus Schmelzen unter Druck dargestellt.
RhS $\underset{95{,}3^0}{\rightleftarrows}$ Mkl. Schwefel (1 Atm.) Die einzelnen Modifikationen sind auch in den instabilen Gebieten ziemlich lange haltbar. Die übrigen wenig untersuchten nnd fraglichen Modifikationen sind wohl bei gewöhnlichem Druck total instabil.	Oberhalb 95,3° gebildeter Schwefel meist monoklin. Er wandelt sich beim Abkühlen bei längerer Dauer in rhombischen Schwefel um.
Bei gewöhnlichem Druck Pyrit bei allen Temperaturen stabiler als Markasit. Vielleicht gibt es aber α-β-Modifikationen von Pyrit. Die monotrope Umwandlungsgeschwindigkeit Markasit $\longrightarrow$ Pyrit ist von 500° an ziemlich groß, so daß oberhalb dieser Temperatur Markasit nicht mehr haltbar ist. Markasit zersetzt sich auch bei gewöhnlicher Temperatur leichter als Pyrit.	Bei der Bildung von FeS_2 aus Ferrosulfatlösungen durch Reduktion entstehen bei Temperaturen zwischen 200° und 300° je nach Säurekonzentration Pyrit oder Markasit oder beide. Die Bildung des Markasites wird zunächst durch größere Säurekonzentration gegenüber Pyrit begünstigt.
Rhombisches Cu_2S $\underset{91^0}{\rightleftarrows}$ Kubisches Cu_2S Ziemlich glatter Umwandlungspunkt. In der Natur daher nur Chalcocit. Die Umwandlung wird verzögert, wenn S bezw. CuS in fester Lösung vorhanden ist.	Vielleicht entspricht die Dimorphie des verwandten Ag_2S (kubisch als Silberglanz (Argentit), rhombisch als ? Akanthit) der künstlich realisierbaren Polymorphie von Cu_2S.
Zinkblende $\underset{1020^0}{\rightleftarrows}$ Wurtzit Wurtzit bei tiefen Temperaturen lange haltbar.	Wurtzit entsteht besonders aus sauren, Zinkblende aus weniger sauren bis alkalischen Lösungen bei Temperaturen zwischen 200°—400° unter Druck. (Siehe S. 327.)
Zinnober bei gewöhnlichem Druck wohl einzig stabile Form.	Zinnober bildet sich mehr aus alkalischen, Metacinnabarit aus sauren Lösungen.
Pyrargyrit wohl einzig stabile Form bei gewöhnlichem Druck. Pyrostilpnit also im Vergleich dazu monotrop oder total instabil.	Aus der Schmelze entsteht nur Pyrargyrit.
Proustit wohl einzig stabile Form bei gewöhnlichem Druck.	Aus der Schmelze entsteht nur Proustit.

Tabelle 26

Chemische Zusammensetzung	Mineralname	Symmetrie	Dichte	Härte
Sb_2O_3	Valentinit } farblos	Rhombisch	5,57	$2\frac{1}{2}$—3
	Sénarmontit } farblos	Pseudokubisch und kubisch	5,2—5,3	2—$2\frac{1}{2}$
As_2O_3	Claudetit } farblos	Monoklin	3,85	—
	Arsenolith } farblos (Arsenikblüte, Arsenblüte)	Kubisch	3,7	$1\frac{1}{2}$
SiO_2	β, α-Cristobalit } farblos	Pseudokubisch und kubisch	2,33	?
	β, α-Tridymit } farblos	Pseudohexagonal und hexagonal	2,32	7
	β, α-Quarz } farblos	Rhomboedrisch und hexagonal enantiomorph	2,65	7
	? Chalcedon (faserig)			
TiO_2 vorwiegend gefärbt durch Fe	Rutil, rotbraun—schwarz	Tetragonal holoedrisch a : c = 1 : 0,6442	4,2—4,3	6—$6\frac{1}{2}$
	Anatas, gelb, braun, indigblau, schwarz	Tetragonal holoedrisch a : c = 1 : 1,777	3,83—3,95	$5\frac{1}{2}$—6
	Brookit, rotbraun-schwarz	Rhombisch holoedrisch	3,87—4,07	$5\frac{1}{2}$—6
$[CO_3]Ca$	β, α-Calcit } weiß farblos	Rhomboedrisch holoedrisch	2,72	3
	Aragonit } weiß farblos	Rhombisch holoedrisch (Pseudohexagonal)	2,9—3,0	$3\frac{1}{2}$—4
	Vaterit } weiß farblos	? Rhombisch		
	? Lublinit } weiß farblos	? Monoklin		
$[SiO_4 \cdot SiO_2]Ca_2$	Pseudowollastonit	Pseudohexagonal	2,9	?
	Wollastonit	Monoklin	2,8—2,9	$4\frac{1}{2}$
$[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$	Klinoenstatit-Enstatit (Augite)	Monoklin—Rhombisch	3,17—3,19	—
	Kupfferit—Anthophyllit (Hornblenden)	Monoklin—Rhombisch mit anderen Achsenverhältnissen	2,86	—
$[SiO_5]Al_2$	Sillimanit } an sich farblos, Andalusit leicht pleochroitisch	Rhombisch holoedrisch	3,25	$6\frac{1}{2}$—7
	Andalusit } an sich farblos, Andalusit leicht pleochroitisch	Rhombisch holoedrisch	3,1—3,2	7—$7\frac{1}{2}$
	Disthen } an sich farblos, Andalusit leicht pleochroitisch	Triklin	3,56—3,68	$4\frac{1}{2}$—7
$[SiO_4]^{Al}_{Na}$	Carnegieït } an sich farblos	Triklin holoedrisch	2,51	—
	Nephelin } an sich farblos	Hexagonal paramorph	2,62	5—6

(Fortsetzung)

Stabilitätsbeziehungen	Bildungsbedingungen
Unbekannt.	Beide Modifikationen scheinen sich aus Lösungen nebeneinander bilden zu können.
Unbekannt.	Wie bei Sb_2O_3.
α-Quarz $\underset{870^0}{\rightleftarrows}$ α-Tridymit $\underset{1470^0}{\rightleftarrows}$ α-Cristobalit. β-Tridymit und β-Cristobalit sind bei gewöhnlichem Druck total instabil. Ob Chalcedon eine besondere Modifikation oder nur eine faserige Ausbildung von Quarz ist, konnte noch nicht entschieden werden.	Tridymit und Cristobalit bilden sich besonders aus pneumatolytischen (sauren) Lösungen auch bei tieferen Temperaturen als 870° und sind dann recht haltbar.
Bei höheren Temperaturen ist sicher Rutil die bei gewöhnlichem Druck einzig stabile Form. Die übrigen Beziehungen unbekannt.	Anatas und Brookit bilden sich auch als instabile Phasen bei Temperaturen bis Rotglut. Höhere Temperatur begünstigt Rutilbildung. In der Natur kommen oft alle drei Mineralien nebeneinander oder in nächster Nähe vor.
Bei gewöhnlichem Druck einzig stabile Form = Calcit. Aragonit, Vaterit dazu monotrop. Ob Lublinit eine vierte Modifikation oder eine Pseudomorphosenbildung ist (sogenannte Bergmilch), bleibt noch fraglich. Oberhalb 400° wandelt sich Aragonit glatt in Calcit um.	Aragonit und Vaterit entstehen bei Ausscheidungen oft zuerst und wandeln sich dann in Calcit um. In der Lösung vorhandene Magnesiumsalze begünstigen neben schwacher Temperaturerhöhung die Aragonitbildung.
Wollastonit $\underset{1190^0}{\rightleftarrows}$ Pseudowollastonit	In der Natur wird nur Wollastonit beobachtet.
Stabil ist $MgSiO_3$ wohl nur als Klinoenstatit oder Enstatit, die beide vielleicht im Verhältnis von Einzelindividuen zu Zwillingsstöcken zueinander stehen.	In den Mischkristallen der Augite und Hornblenden sind die letzteren vermutlich partiell stabil. Sie entstehen vorwiegend bei hydrothermalen Prozessen.
Bei höheren Temperaturen wandeln sich Andalusit und Disthen sicherlich in Sillimanit um. Bei tieferen Temperaturen sind alle drei sehr haltbar.	Disthen entsteht in der Natur besonders gern unter Druck- oder Streßeinfluß. Experimentelle Studien fehlen gänzlich.
Nephelin $\underset{1248^0}{\rightleftarrows}$ Carnegieït	Aus der Schmelze scheidet sich oberhalb 1248° stets Carnegieït aus, der dann leicht unterkühlt werden kann. In der Natur in Mischkristallen bekannt.

erkennen lassen, sind sicherlich unterhalb 575° gebildet worden. Die Leucite mit der vollständig pseudokubischen Form sind wohl alle oberhalb 600° als wirklich kubische Kristalle gebildet worden und erst bei der Abkühlung in ein doppelbrechendes Aggregat zerfallen.

Wir können somit im großen zwischen zweierlei Modifikationstypen unterscheiden.

1. Solche, wie die zuletzt besprochenen, mit sehr einfacher kristallographischer Beziehung zwischen den einzelnen Formen. Für sie ist die Umwandlung ein rein innerstrukturelles Phänomen, wobei im großen das Kristallgebäude erhalten bleibt. Derartige Umwandlungen sind ihrem Charakter nach enantiotrop, sie sind nur Knickpunkte innerhalb der zu einem einzigen Bautypus gehörigen Kurven der Temperatur-Druckabhängigkeit irgend einer physikalischen Eigenschaft. Bemerkbar machen kann sich der bei der Umwandlung maßgebende Einfluß schon vorher durch Pseudosymmetrie oder durch einseitig gerichtete, besonders intensive kristallographische Veränderungen bei Annäherung an die Umwandlungstemperatur. Die Haltbarkeit der Einzelmodifikationen in den weniger stabilen Gebieten ist meistens eine sehr geringe, das heißt, die Umgruppierung erfolgt notwendig bei der zugehörigen Temperatur. Deshalb können derartige Umwandlungspunkte zur Festlegung von Mineralbildungstemperaturen benutzt werden.

2. Ganz anders verhält sich die zweite Gruppe von Modifikationen. Von der ersten Gruppe wird man in der Natur gewöhnlich nur die eine Modifikation bei der Untersuchungstemperatur vorfinden. Die Formen des zweiten Typus (Zinkblende-Wurtzit, Graphit-Diamant, Quarz-Tridymit-Cristobalit, Calcit-Aragonit usw.) können einzeln als Mineralien auftreten. Die kristallographischen Beziehungen zwischen ihnen sind nicht so einfach wie im ersten Falle. Größere Umstellungen (Translationen, Schiebungen usw.) sind mit der Umwandlung verknüpft, oder es zerfällt das ganze Kristallgebäude und entsteht im anderen Bautypus neu. Die Modifikationen verhalten sich monotrop oder enantiotrop zueinander. Häufig ist die eine Form auch unter Bedingungen haltbar, wo sie instabiler als die andere ist. Sie kann auch unter derartigen Verhältnissen in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Konstitution der Lösungen (bezw. der darin vorhandenen Moleküle) neu gebildet werden. Es gilt dann vor allem, die Haltbarkeitsgebiete und Bildungsfelder zu bestimmen, während die Festlegung eventueller Gleichgewichtsbedingungen nur zur Klarstellung der Stabilitätsverhältnisse, dem Richtungssinne eventueller Umwandlungen, notwendig ist. Es sollen nun noch einige der für den Mineralogen wichtigsten Erscheinungen der Polymorphie zusammengestellt werden. Die Umwandlungsgleichungen werden stets so geschrieben, daß sie von links nach rechts unter Wärmezufuhr von statten gehen. Die rechtsstehende Modifikation ist somit die bei höherer

Temperatur beständigere. Alle Temperaturangaben beziehen sich auf den gewöhnlichen Druck von einer Atmosphäre.

α-β-Umwandlungen findet man beispielsweise bei folgenden Mineralien:

	β-Form	Umwandlung	α-Form
SiO_2	β-Quarz (rhomboedrisch-enantiomorph) (bezw. trigonal-enantiomorph)	⇄ 575°	α-Quarz (hexagonal enantiomorph);
SiO_2	β_2-Tridymit (pseudohexagonal)	⇄ 163°	α-Tridymit (hexagonal);
SiO_2	β-Cristobalit (pseudokubisch)	⇄ 230°	α-Cristobalit (kubisch);
	β-Boracit (pseudokubisch)	⇄ 265°	α-Boracit (kubisch);
$[AlF_6]Na_3$	β-Kryolith (monoklin pseudokubisch)	⇄ 570°	α-Kryolith (kubisch);
$Cl(NH_4)$	β-Salmiak (kubisch enantiomorph)	⇄ 160°	α-Salmiak (kubisch holoedrisch);
$[SO_4]Na_2$	β-Thenardit (rhombisch pseudohexagonal)	⇄ 233°	α-Thenardit (hexagonal);
$[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$	β-Leucit (pseudokubisch)	⇄ 600°	α-Leucit (kubisch);
$[ZrO_4 \cdot 3SiO_2]^{K_2}_{H_2}H_2O$	β-Katapleït (monoklin pseudohexagonal)	⇄ 640°	α-Katapleït (hexagonal) (Kali-Katapleït);

vielleicht von ähnlichem Charakter sind die Umwandlungen:

	β-Form	Umwandlung	α-Form
$[CO_3]Ca$	β-Calcit (rhomboedrisch holoedrisch)	⇄ 970°	α-Calcit;
$[CO_3]Sr$	β-Strontianit (rhombisch pseudohexagonal)	⇄ 925°	α-Strontianit (hexagonal).

Einige wichtige Modifikationsbildungen vom zweiten Typus sind tabellarisch dargestellt. Die Dichte bezieht sich auf Zimmertemperatur. Die stabile oder bei höheren Temperaturen stabile Form ist stets an die Spitze gestellt. (Siehe Seite 338—341.)

3. Isomorphie, Morphotropie und Isotypie

Die Erscheinung, daß chemisch verschiedene Substanzen ähnliche Strukturen und infolgedessen auch ähnliche Kristallformen besitzen, ist ebenfalls von *E. Mitscherlich* entdeckt und Isomorphie (Gleichgestaltigkeit) genannt worden. Von vornherein sei betont, daß die Bezeichnung insofern irreführend ist, als es sich nicht um vollkommene Gleichheit (iso = gleich) der Struktur oder der Kristallgestalt handelt, sondern nur um eine große Ähnlichkeit. Bedenken wir, daß alle physikalischen Eigenschaften, die Massenteilchenabstände und infolgedessen bei nichtkubischen Kristallen auch die Achsenverhältnisse ein- und derselben Kristallart sich mit Temperatur und Druck ändern, so wird klar, daß

erschiedenen chemischen Substanzen diese Größen ebenfalls nicht

absolut gleich sein können. Man würde vielleicht besser von Homöomorphismus statt von Isomorphismus sprechen, sind es doch schließlich gerade diese Unterschiede, die auch da, wo sie geringfügig sind, das Hauptinteresse auf sich vereinigen.

Es handelt sich somit bei der Isomorphie um eine strukturelle Verwandtschaft (nicht Gleichheit) chemisch verschiedener Kristallarten. Nun sind alle Begriffsbegrenzungen, die sich auf verwandtschaftliche Beziehungen gründen, unbestimmt. Man kann die Verwandtschaft enger oder weiter fassen, man kann die Erfüllung gewisser Bedingungen verlangen, ohne daß sich dafür eine überzeugende Rechtfertigung geben läßt. Wir wollen daher von Anfang an von einer engeren Abgrenzung absehen und die Erscheinung als Verwandtschaftserscheinung verschiedenen Grades betrachten.

Unter Berücksichtigung der die Massenteilchen zusammenhaltenden Kristallbindungskräfte können wir einen Kristall grob mechanisch mit einem Baugerüste vergleichen von individueller Eigenart der Bausteine und des architektonischen Planes für jede Kristallart. Wenn nun bei zwei Substanzen trotz teilweiser Verschiedenheit des Materiales Baumotiv und Dimensionen nahezu gleich sind, so wird der Ersatz einzelner Teile des einen Gerüstes durch solche des anderen möglich sein. Diese Möglichkeit, daß zwei isomorphe Substanzen in verschiedenen Mischungen kristallisieren können und dabei einheitliche Kristalle ergeben, finden wir tatsächlich häufig verwirklicht. Denn was beim starrmechanischen Gebäude nicht der Fall ist, kann hier noch eintreten: ein Ausgleich vorhandener Differenzen der Einzeltypen im gemischt zusammengesetzten Kristall. Kristalle dieser Art werden ebensowenig eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung aufweisen, wie etwa grobe heterogene Mischungen zweier Kristallarten in wechselndem Verhältnis, hingegen wird die Summe der sich teilweise ersetzenden Bestandteile in stöchiometrischer Beziehung zu den übrigen Teilen der Verbindung stehen. Man faßt in den Formeln, durch Komma getrennt, die vikariierenden Bestandteile in einer Klammer zusammen. Man nennt solche Kristalle Mischkristalle. In fälschlicher Übertragung des Begriffs der Lösungen auf den festen Zustand hat man sie auch als feste Lösungen bezeichnet. (Na,K)Cl ist somit ein Mischkristall von NaCl und KCl.

Betrachten wir Mischkristalle im Moment ihrer Entstehung, so besteht der Unterschied gegenüber einfachen Kristallen im folgenden:

Während bei der Kristallisation der letzteren eine einzige Molekelart oder dann Teilmolekeln in ganz bestimmtem valenzchemisch deutbaren stöchiometrischen Verhältnis zu einem Individuum sich zusammensetzen, findet bei den Mischkristallen ein Zusammenkristallisieren verschiedener Molekelarten statt in Verhältnissen, die von Druck, Temperatur und Konzentration der flüssigen Lösungen, Dämpfe oder Gasgemische abhängig sind. Doch entstehen auch in diesem Fall homogen erscheinende Kristalle von ganz bestimmten physikalischen Eigenschaften. Diese Eigenschaften sind ihrerseits von der

Zusammensetzung abhängig. Die Einzelkomponenten sind also nicht mehr rein, sondern in wechselnden Verhältnissen gemischt auskristallisiert. Dabei brauchen, wenn beispielsweise Mischkristalle zweier Komponenten bis zu einem bestimmten Prozentsatz erhalten werden, nicht gleichzeitig beide Komponenten rein für sich in der entsprechenden Form darstellbar zu sein.

Es kann jedoch auch sein, daß die wechselnde und von äußeren Bedingungen abhängige Zusammensetzung der Mischkristalle dadurch entsteht, daß den Massenteilchen im Kristallgebäude noch gewisse Partialkräfte zukommen, die wenigstens teilweise durch andere Molekeln abgesättigt werden, wobei von Isomorphismus zweier oder mehrerer Grundsubstanzen nicht wohl gesprochen werden kann. Schließlich ist auch denkbar, und das wäre am ehesten als feste Lösung zu bezeichnen, daß zwischen den einzelnen in Raumgittern angeordneten Bestandteilen sich mehr oder weniger bewegliche Atome oder Molekeln einlagern können. Da anderseits typisch ähnlich struierte und chemisch konstitutionell nahe verwandte Kristalle nicht mischbar zu sein brauchen, ergibt sich ohne weiteres, daß Mischkristallbildung und Isomorphismus zwei Begriffe sind, die verschiedene Geltungsbereiche besitzen. Der Zusammenhang ist nur derart, daß bei enger Isomorphiebeziehung verschiedener Substanzen die Mischkristallbildung ohne weiteres verständlich wird, da die Vorstellung des Ersatzes einzelner Kristallbausteine durch andere eine einfache Deutung der Erscheinungen gibt.

In der Mineralwelt sind nun Mischkristalle außerordentlich häufig, die Zahl der stets nur in einfacher stöchiometrischer Zusammensetzung vorkommenden Substanzen ist bedeutend geringer als die der gemischt kristallisierten. Wo bei isomorphen Mineralien Mischristalle bekannt sind, wird es beim Vergleich der Kristalle zweckmäßig sein, auch die Zwischenglieder zu betrachten. Das macht es erwünscht, die darauf bezüglichen Phänomene vor der Besprechung einzelner isomorpher Gruppen zu behandeln. Die Frage der Abhängigkeit der Kristallzusammensetzung von der Zusammensetzung der Lösungen, aus denen sie entstehen, die Frage nach den verschiedenen Typen der Mischbarkeit stellen wiederum ein rein physikalisch-chemisches Problem dar, das erschöpfend behandelt werden kann, ohne auf den strukturellen Bau Rücksicht zu nehmen.

a) Die Mischkristallbildung vom physikalisch-chemischen Standpunkt

Einen Einblick in die hier obwaltenden Verhältnisse erhalten wir am ehesten, wenn wir vom einfachsten Fall eines aus zwei Komponenten bestehenden Systemes ausgehen, das oberhalb gewisser Temperaturen eine homogene Schmelzlösung darstellt, die beim Abkühlen zu ein oder zwei festen Phasen kristallisiert. Die verschiedenen möglichen Kristallisationstypen sind zum erstenmal von *W. H. Bakhuis-Roozeboom* abgeleitet worden. Wir betrachten die Erscheinung unter konstantem Druck in ihrer Abhängigkeit von Temperatur (Ordinate) und Konzentration (Abszisse, Werte in %). Die stabile feste Phase jeder Komponente besitzt unter diesem Druck einen bestimmten Schmelz- oder Erstarrungspunkt, der dem Gleichgewicht Fest $\rightleftarrows$ Flüssig entspricht. Wir untersuchen zuerst den Fall, bei dem keine Mischkristalle gebildet werden.

Beim Abkühlen der reinen Schmelzen von der Zusammensetzung einer Einzelkomponente findet bei den entsprechenden Temperaturen (a und b der Fig. 473) Kristallisation und vollkommene Erstarrung statt. Fügen wir der Schmelze etwas von der zweiten Komponente hinzu, so wird die Temperatur, bei welcher die Kristallisation beginnt, erniedrigt. Verbinden wir die Temperaturen, welche für jede Konzentration den Kristallisationsbeginn anzeigen, so erhalten wir zwei Schmelz- oder Löslichkeitskurven. Auf der einen Seite des Konzentrationsdiagrammes ist es die eine, auf der anderen Seite die andere Komponente, welche bei der Abkühlung auskristallisiert (Längs ae der Fig. 473 beispielsweise die Komponente A, längs be die Komponente B). Durch diese zwei Kurven wird das Diagramm zunächst in zwei Teile geteilt. Oberhalb der Kurven ist das Gebiet der homogenen Lösungen, unterhalb der Kurven sind Gebiete, in denen feste Phasen auftreten. Das rechtfertigt die Benennung der Kurven als Löslichkeitskurven. Die Kurven verbinden die Sättigungstemperaturen der Einzelbestandteile.
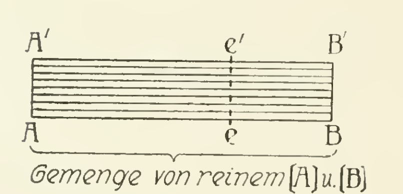
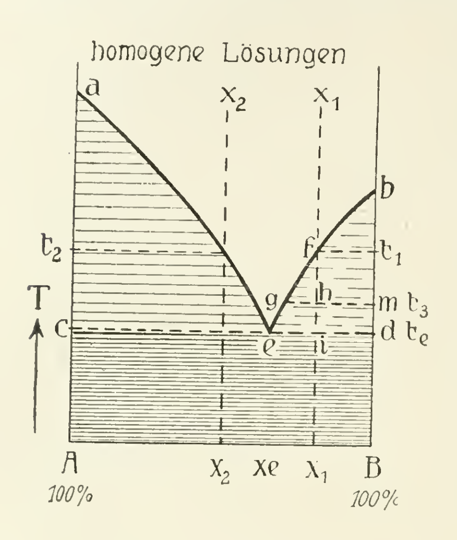




Fig. 473. Einfaches binäres Schmelzdiagramm unter konstantem Druck. Keine Mischkristallbildung.

Bei der Temperatur t_1 ist beispielsweise eine Schmelze von der Zusammensetzung X_1, an [B] gesättigt; [B] beginnt auszukristallisieren. Bei der Temperatur t_2 wäre eine Schmelze von der Zusammensetzung X_2 an [A] gesättigt, was eben zur Folge hat, daß [A] sich auszuscheiden beginnt. Im Schnittpunkte e der beiden Kurven ist bei der zugehörigen Temperatur t_e eine Schmelze von der Zusammensetzung X_e offenbar an beiden Komponenten gleichzeitig gesättigt. Beide festen Phasen kristallisieren gleichzeitig oder, wie man sagt, eutektisch aus.

Wir wollen nun die Aufeinanderfolge der Ereignisse, die beim Abkühlen einer Schmelze von der Zusammensetzung X_1 sich abspielen, näher verfolgen. Bis zur Temperatur t_1 bleibt die Schmelze homogen. Bezeichnen wir mit $\mu_{[B]}$ das thermodynamische Potential der festen Phase B, mit μ_B das der Komponente B in der flüssigen Phase, so ist bis zu dieser Temperatur $\mu_{[B]} > \mu_B$. Bei t_1 wird $\mu_{[B]} = \mu_B$; festes B beginnt auszukristallisieren. Dadurch aber, daß B ausfällt, wird die zurückbleibende Schmelzlösung an A reicher, ihre Zusammensetzung ändert sich nach links hin. Nun ist aber bei der

Temperatur t_1 der Ausfall von [B] nur minimal, es ist sozusagen erst die Möglichkeit der Bildung von festem [B] gegeben. Denn wenn [B] kristallisiert, ändert sich infolge der Konzentrationsverschiebung das μ_B in der Schmelze und wird wieder kleiner als $\mu_{[B]}$. Sowie aber die Temperatur weiterfällt, ändern sich auch die Werte der thermodynamischen Potentiale und werden neuerdings einander gleich. Die Menge von [B] in fester Phase nimmt zu, wodurch die Restschmelze kontinuierlich A-reicher wird. Die Veränderung in der Konzentration der Schmelze infolge des [B]-Ausfalles in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wird durch die Kurve be, bezw., für den angenommenen Fall, durch das Stück fe dargestellt.

Die Kurve gibt an, welches bei jeder Temperatur die Zusammensetzung der Schmelze ist, die sich mit festem [B] im Gleichgewicht befindet (für die also $\mu_B = \mu_{[B]}$ ist). Stellen sich beim Abkühlen stets die Gleichgewichtszustände ein, was bei langsamem Abkühlen erwartet werden darf, so entspricht die Kurve dem Weg, den der Lösungsrückstand zurücklegt. Sie stellt daher die Kristallisationsbahn dar. Bei der Temperatur t_3 ist das ursprüngliche Schmelzgemisch X_1 beispielsweise aufgespalten in Schmelze von der Zusammensetzung g und in festes [B] entsprechend dem Punkt m. Da die Menge beider Phasen wieder die ursprüngliche Zusammensetzung X_1 bezw. h ergeben muß, verhalten sich Menge des festen [B]: Menge der Schmelze g = umgekehrt wie mh: gh (sogenannte Schwerpunktsbeziehung). Bei der Temperatur t_e ist gleicherweise das Verhältnis der Menge vom festen [B] zur Schmelze von der Zusammensetzung e durch $\frac{ei}{id}$ gegeben. Bei dieser Temperatur wird aber auch $\mu_A = \mu_{[A]}$. Festes [A] beginnt zu kristallisieren. Die Ausscheidung von festem [B] würde die Schmelzzusammensetzung nach links, die von festem [A] nach rechts verschieben. Der Effekt ist, daß [A] und [B] sich im Verhältnis $\frac{ed}{ec}$ ausscheiden, so daß keine Veränderung der Schmelzzusammensetzung stattfindet. Dieses Verhältnis nennt man das Eutektikumsverhältnis. Nun findet bei jeder Kristallisation eine Wärmeentwicklung statt, und diese Wärmeentwicklung kann in e die Abkühlung so lange ausgleichen, bis die gesamte Schmelze erstarrt ist. Der letzte Schmelzrest verschwindet bei der Temperatur t_e unter ständiger gleichzeitiger Kristallisation von [A] und [B]. Der Gang der Kristallisation für irgend ein Gemisch zwischen e und A (z. B. X_2) ist ähnlich dem beschriebenen, ausgenommen, daß jetzt A Erstarrungsprodukt ist bis zur Temperatur t_e, bei der wiederum [A] und [B] gleichzeitig ausfallen.

Unterhalb dieser Temperatur besteht jedes Gemisch $A_n B_m$ aus festem A und festem B. Das gesondert darunter gezeichnete Rechteck ABB′A′ mit AB als Konzentrationsachse soll dies verdeutlichen. Auch die kleinste Menge von B oder von A ist nur in Form der reinen zugehörigen festen Phase vorhanden. Die Vertikale ee′ teilt das Gebiet nur insofern in zwei Hälften, als bei der Ausscheidung von A und B aus der Schmelze innerhalb ee′ B′B festes [B] Erstausscheidungsprodukt, innerhalb ee′A′A festes [A] Erstausscheidungsprodukt ist. Sind Konzentration und Temperatur derart beschaffen, daß der durch sie bestimmte Punkt ins Feld ace der oberen Figur fällt, so sind nebeneinander beständig festes [A] und eine Schmelze von der Zusammensetzung ae. Innerhalb bde sind die im Gleichgewicht vorhandenen Phasen, wie oben erläutert, festes [B] und Schmelze. Oberhalb aeb ist das Feld der homogenen Lösungen.

Nehmen wir nun an, es sei bei gleichem Typus ein gewisses Mischungsvermögen der beiden Komponenten in der kristallisierten festen Phase vorhanden, demzufolge nicht mehr reines A oder B, sondern Mischkristalle ausfallen. Es resultiert dann die Fig. 474. Neu in dieser Figur sind nur die nun nicht mehr mit der A- und B-Temperaturachse zusammenfallenden Kurven: ac und bd, sowie die Kurven cC und dD. Da ein Mischkristall stets sowohl A als auch B enthält, müssen im Gleichgewicht mit der Schmelze sowohl $\mu_{[A]}$ als $\mu_{[B]}$ des Mischkristalles einzeln gleich sein μ_A bezw. μ_B der Schmelze. Beide sind Funktionen der Zusammensetzung und der Temperatur, so daß mit einer bestimmten Schmelze ein ganz bestimmt zusammengesetzter Mischkristall koexistiert (im Gleichgewicht ist). Es ist bd die Kurve, welche angibt, was für eine Zusammensetzung ein Mischkristall mit vorwiegendem B im Gleichgewicht mit einer Schmelze der Zusammensetzung auf be hat. Zu gleicher Temperatur gehörige Punkte liegen auf Horizontalen. ac ist die Kurve der A-Mischkristalle, die zu den Schmelzzusammensetzungen gleicher Temperatur auf ae gehören. Es würde also beispielsweise bei der Temperatur t_2 aus X_2 ein Mischkristall von der n entsprechenden Zusammensetzung ausfallen, und im Eutektikum e würden sich nicht mehr reines A und B ausscheiden, sondern Mischkristalle von der respektiven Zusammensetzung c und d.

Betrachten wir nun die Abkühlungskristallisation eines Schmelzgemisches X_1 etwas näher. Bei der Temperatur t_1 beginnt ein Mischkristall von der Zusammensetzung l auszufallen. Bei der Temperatur t_3 hat die Schmelze die Konzentration g erreicht. Damit im Gleichgewicht ist nur ein homogener Mischkristall m. Die ausgeschiedenen Mischkristalle müssen somit — soll vollständiges Gleichgewicht vorhanden sein — von der Temperatur t_1 bis t_3 ihre Zusammensetzung von l nach m verändert haben. Das Verhältnis von Mischkristall zu Schmelze wird für die Temperatur t_3 durch $\frac{gh}{hm}$ dargestellt. Bei der Temperatur t_5 ist der hm entsprechende Abschnitt unendlich klein geworden. Die Konzentrationsgerade verläßt das Zweiphasenfeld Schmelze + Mischkristall. Der letzte Schmelzrest verschwindet, die Mischkristalle sind (Gleichgewicht vorausgesetzt) homogen von der der Zusammensetzung q (das heißt der ursprünglichen Zusammensetzung) geworden und bleiben bei weiterer Abkühlung als solche erhalten. Die Kristallisationsbahn für X_1 hat also in q mit vollständiger Erstarrung ihr Ende erreicht, eine Kristallart [A] ist nie gebildet worden. Gleiches gilt offenbar für alle Schmelzzusammensetzungen zwischen d und b′. Liegt die ursprüngliche Zusammensetzung zwischen d und e, so wird der Punkt e vor dem Verschwinden des letzten Lösungsrestes erreicht, es findet somit zuletzt eutektische Kristallisation zweier Kristalle von der Zusammensetzung c und d statt. In analoger Weise liefern Schmelzgemische c und a′ homogene Mischkristalle [A], während bei Zusammensetzung zwischen c und e die eutektische Linie erreicht wird.

Bei bezw. direkt unterhalb der Temperatur te zerfällt das Konzentrationsintervall in drei Teile (siehe Rechteck AA′ B′B Fig. 474). Bei Konzentrationen zwischen A und c ist jeweilen nur eine Mischkristallart von der Form [A] vorhanden, bei Konzentrationen zwischen

d und B nur eine Mischkristallart von der Form [B], während zwischen c und d zwei Mischkristalle (c von der Form [A] und d von der Form [B] im Gleichgewicht sind. e′e teilt dieses Gebiet wieder hinsichtlich der Erstausscheidungen in zwei Teile. Gegenüber der Fig. 473 sind die beiden homogenen Mischkristallgebiete Acc′A′ und dBB′d′ neu. Der erstbeschriebene Typus geht aus dem soeben besprochenen hervor, wenn diese Gebiete unendlich klein werden, also bdD der oberen Figur mit bB, acC mit Ac zusammenfallen. Man nennt das Intervall cd die Mischungs-

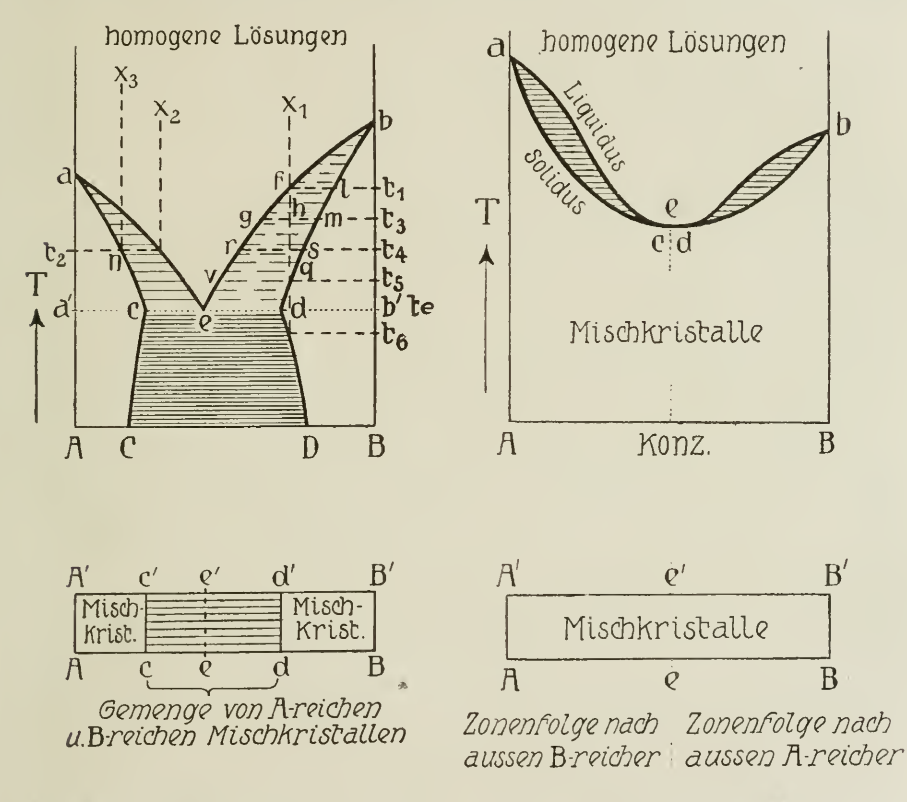


Fig. 474. Einfaches binäres Schmelzdiagramm unter konstantem Druck mit Eutektikale und Mischungslücke.

Fig. 475. Kontinuierlicher Mischkristalltypus mit einem Minimum.

lücke. Der gewöhnliche eutektische Typus ist somit nichts anderes als ein Spezialfall dieses allgemeineren Typus, wobei die Mischungslücke von 0 bis 100 % geht. Nun ist die Mischungslücke selbst eine Funktion der Temperatur und des Druckes, das heißt die Mischfähigkeit der beiden Kristallarten verändert sich mit den äußeren Bedingungen. Die Veränderlichkeit ist im allgemeinen nur gering, oft nimmt die Mischfähigkeit mit fallender Temperatur etwas ab, die Mischungslücke verbreitert sich. Das bringen die Kurven cC und dD zum Ausdruck, die für jede

Temperatur die Größe der Mischungslücke festlegen. Der gezeichnete Verlauf dieser Linien könnte zur Folge haben, daß eine ursprünglich zum homogenen Mischkristall erstarrte Lösung X_1 sich bei weiterer Abkühlung (bei der Temperatur t_6) in zwei feste Phasen zu spalten beginnt. Derartige Erscheinungen werden Entmischungen im festen Zustand genannt.

Noch müssen wir auf eine Erscheinung aufmerksam machen, die bei Mischkristallen außerordentlich häufig ist. Wir haben gesehen, daß, Gleichgewicht vorausgesetzt, mit der Änderung der Zusammensetzung der Schmelzlösung auch der koexistierende Mischkristall seine Zusammensetzung ändern muß. Nennt man die Kurven, die das Gebiet Schmelzlösung-Mischkristall gegen die homogene Lösung begrenzen, Liquiduskurven (a e und b e), die Kurven, die dieses Gebiet gegen das Gebiet homogener fester Phasen abgrenzen, Soliduskurven, so ergibt sich, daß jeder Veränderung der flüssigen Phase auf der Liquiduskurve eine Veränderung des Mischkristalles auf der Soliduskure entspricht. Die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle müssen im weiteren Verlauf der Abkühlung, um mit der Schmelze im Gleichgewicht zu bleiben, das Mischungsverhältnis ständig den neuen Gleichgewichtsbedingungen anpassen, da zu jedem Punkt auf der Liquiduskurve nur einerlei Mischkristalle gehören. Dieser Anpassungsprozeß findet jedoch oft gar nicht oder nur teilweise statt. Die Kristalle wachsen dann, indem das Mischungsverhältnis nach außen kontinuierlich oder sprungweise ein anderes wird. Es entsteht ein zonenartiger Bau der Kristalle, die sogenannte Zonenstruktur. Der Kristallkern hat eine von der Hülle abweichende Zusammensetzung. Jetzt gelten die Voraussetzungen, mittels deren wir vorhin das Ende der Kristallisationsbahn bestimmt haben, nicht mehr. In dem Moment, in welchem, beispielsweise ausgehend von einer Zusammensetzung X_1, die Schmelzzusammensetzung den Punkt v erreicht hat, sind in den Mischkristallen neben einer äußersten Hülle von q noch innere Partien von q-s-m-l-Zusammensetzung vorhanden. Es muß daher, damit dem Gesamtsystem die Zusammensetzung X_1 zukommt, noch Lösung übrig geblieben sein. Die Enderstarrung findet bei tieferen Temperaturen statt, die um so tiefer liegen, je geringer der Homogenisierungsprozeß ist. So kann auch für X_1 die Endkristallisation erst im Punkte e stattfinden. In all diesen Fällen fraktionierter Kristallisation ist strenges Gleichgewicht nicht erreicht worden. Es läßt sich jedoch aus den Gleichgewichtsdiagrammen ableiten, welcher Art die Zonenstruktur ist, ob gegenüber der Totalzusammensetzung Kern oder Hülle A reicher sind. Eine Betrachtung der Fig. 474 wird sofort ergeben, daß bei Konzentration zwischen a und e die erstausgeschiedenen Kristalle A-reicher als die später ausgeschiedenen sind (Kern also A-reicher), während bei Kon-

zentrationen zwischen b und e das Umgekehrte stattfindet. Allgemein gilt der Satz: Der erstausgeschiedene Mischkristall (oder der Kern) hat gegenüber den letztausgeschiedenen Mischkristallen (oder der Hülle) einen Überschuß an derjenigen Komponente, deren Hinzufügen Ansteigen der Liquiduskurve bedingt.

Fragen wir uns schließlich, unter welchen strukturellen Bedingungen ein Typus wie der gezeichnete auftreten kann. Es ist möglich, daß A und B sehr ähnliche Strukturen besitzen, also im engeren Sinne isomorph sind, daß aber aus irgend einem Grund (beispielsweise größere Unterschiede in den Dimensionen) nur ein geringer Ersatz stattfindet (weil bei weitgehendem Ersatz das Gebäude infolge von Spannungen instabil wird). Die Kristallformen von A und B können aber auch ganz verschieden sein. Sind in diesem Falle A und B chemisch analoge Körper, so ist immerhin denkbar, daß instabil A auch in der B-Form, B in der A-Form vorkommt. Das wäre gleichbedeutend mit einer Dimorphie beider Substanzen, und die Gesamterscheinung müßte als Isodimorphie bezeichnet werden.

Von dem Typus der Fig. 474 gelangen wir ohne weiteres zum Typus der Fig. 475. Wir müssen nur annehmen, die Mischungslücke werde immer enger und enger, c und d auf der Eutektikalen nähern sich immer mehr und mehr, bis sie schließlich zusammenfallen. Dann sind die Komponenten A und B in allen Verhältnissen mischbar, sie bilden eine kontinuierliche Mischkristallreihe. Es setzt dies natürlich voraus, daß die Kristallformen vom reinen A und B nahe verwandt sind. Von welcher Schmelzzusammensetzung wir auch ausgehen, wenn die Erstarrung im Gleichgewicht erfolgt, so resultieren schließlich nur homogene Mischkristalle von einerlei Zusammensetzung (siehe Rechteckfigur). Findet fraktionierte Kristallisation statt, so ist die Zonenbildug zwischen a und e umgekehrt wie die zwischen b und e. Liquidus- und Soliduskurven berühren sich in e. Die Temperatur von e ist ein Minimum, der Typus wird daher kontinuierlicher Mischkristalltypus mit einem Minimum genannt.

In allen drei bis jetzt besprochenen, auseinander ableitbaren Fällen ist die Temperatur des Kristallisationsbeginnes einer Komponente durch Zusatz der anderen Komponente erniedrigt worden. Bei der Bildung von Mischkristallen ist dies jedoch nicht notwendig. Es können Liquidus- und Soliduskurven von der Schmelztemperatur der einen Komponente oder gar von beiden Schmelzpunkten aus ansteigen.

Bildet sich eine kontinuierliche Mischkristallreihe, so resultieren die beiden Typen der Figuren 476 und 477.

In Fig. 476 sind auf Solidus- und Liquiduskurve weder Minimum noch Maximum vorhanden, in Fig. 477 besitzen beide Kurven ein Temperaturmaximum. Bei fraktionierter Kristallisation ist im ersten der

beiden Typen unabhängig von der Schmelzzusammensetzung der Kern stets reicher an der Komponente mit höherem Schmelzpunkt. Im Maximumtypus ist die Zonenfolge links und rechts des Maximums verschieden, sie wird durch den früher erwähnten Satz geregelt.

Jetzt können wir uns die Fig. 474 für den Fall der Isodimorphie ergänzt denken und annehmen, daß sie aus zwei Figuren vom Charakter der Fig. 476 besteht, wobei die gestrichelt gezeichneten Kurven instabilen Zuständen entsprechen (Fig. 478). Auf Grund dieses Gedankenganges

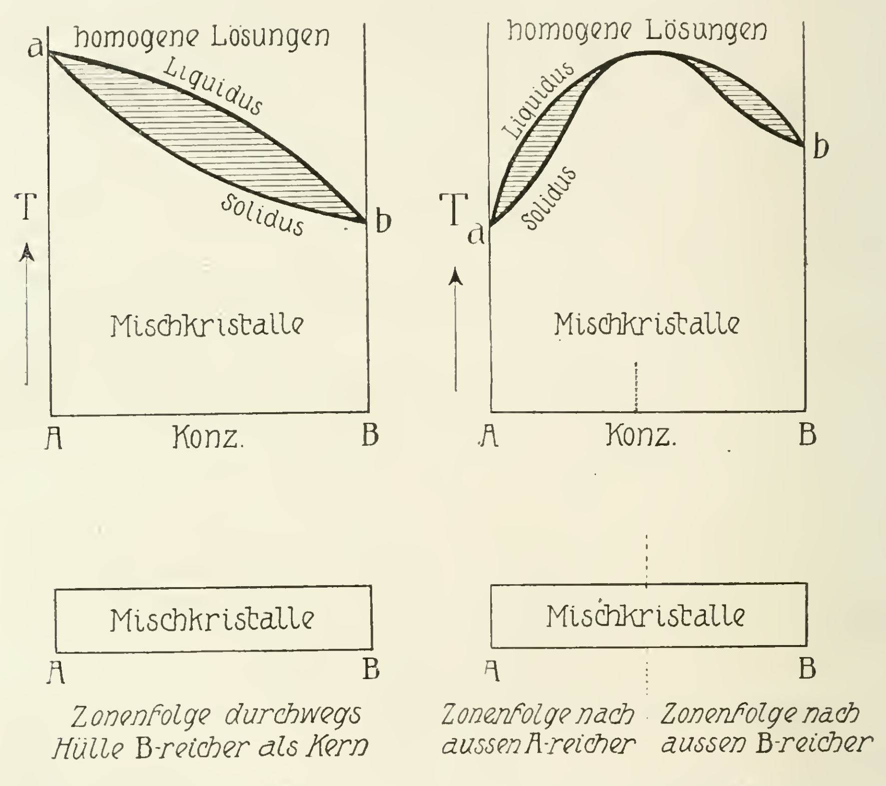


Fig. 476. Kontinuierlicher Mischkristalltypus ohne Minimum oder Maximum.

Fig. 477. Kontinuierlicher Mischkristalltypus mit Maximum.

leiten wir ohne weiteres einen letzten möglichen Typus der Mischkristallbildung im Zweikomponentensystem (binären System) ab. Es kann sich um Isodimorphie mit einer Mischungslücke handeln, wobei beide Kurvenpaare vom Typus der Fig. 476 nach einer Seite ansteigen (siehe Fig. 479).

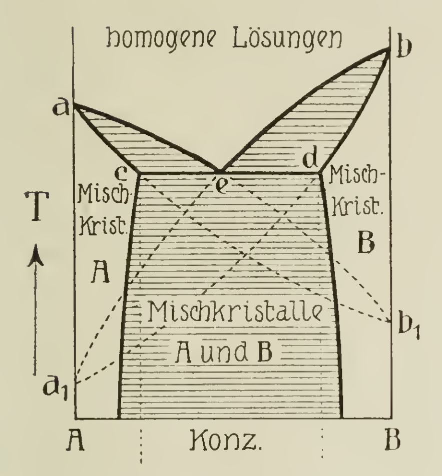
Im Gegensatz zu Fig. 474 würde jetzt in beiden Mischkristallarten bei fraktionierter Kristallisation der Kern stets reicher an B sein müssen als die Hülle.

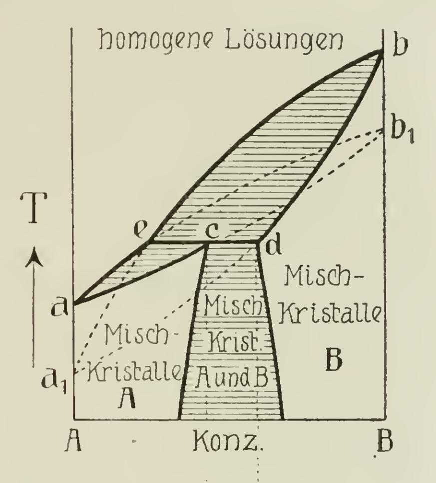
Wir erhalten somit für binäre Systeme, in denen keine Verbindungen auftreten, folgende möglichen Fälle:

Typus der Figur 473. Vollständige Mischungslücke. Keine Mischkristalle. Ausscheidungsfolge links und rechts vom Eutektikum verschieden.

„ „ „ 478. Mischungslücke vorhanden. Zonenfolge links und rechts davon verschieden. Ausscheidungsfolge links vom Eutektikum verschieden von der rechts vom Eutektikum.

„ „ „ 479. Mischungslücke vorhanden. Zonenfolge links und rechts davon gleich. Einerlei Ausscheidungsfolge.





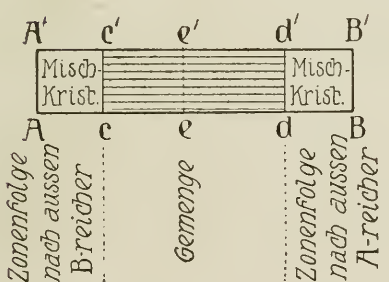


Fig. 478. Typus der Fig. 474, aufgefaßt als hervorgegangen aus zwei Typen der Fig. 476 mit instabilen Gebieten.

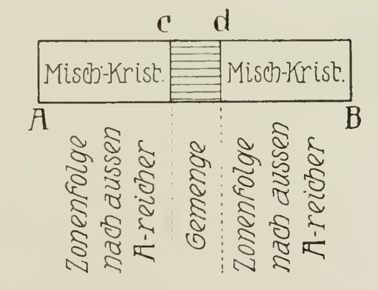


Fig. 479. Einfaches binäres Schmelzdiagramm unter konstantem Druck mit Umwandlungslinie e c d und Mischungslüke.

Typus der Figur 475. Kontinuierliche Mischkristallreihe. Zweierlei Zonenfolgen.
Beispielsweise r vom Minimum Kern reicher an B.
l „ „ „ „ „ A.

„ „ „ 477. Kontinuierliche Mischkristallreihe. Zweierlei Zonenfolgen.
Beispielsweise r vom Maximum Kern reicher an A.
l „ „ „ „ „ B.

„ „ „ 476. Kontinuierliche Mischkristallreihe. Eine einfache durchgehende Zonenfolge.

Die Betrachtung der Mischfähigkeit sowie der Zonenbildung kann somit bereits über die Art der Schmelzdiagramme Aufschluß geben. Gesetzmäßige Beziehungen hinsichtlich Zonen- und Ausscheidungsfolge sind auf die physikalisch-chemischen Verhältnisse beim Kristallisieren zurückzuführen.

In der Natur sind jedoch häufig nicht nur zwei, sondern drei, vier oder mehr Komponenten im kristallisierten Zustande untereinander mischbar. Es bilden sich dann nicht nur binäre, sondern ternäre, quaternäre, allgemein polynäre Mischkristalle. Die Prinzipien bleiben die gleichen. Es treten kontinuierliche oder unterbrochene (Mischungslücke) Mischkristallreihen auf. Auch hier kann die Zonenfolge über die speziellen Ausscheidungsverhältnisse Auskunft geben. Für die Darstellung in ternären Systemen wird man mit Vorteil ein gleichseitiges Konzentrationsdreieck (Fig. 480) verwenden. Sind A, B, C die drei Komponenten, so stellen die Eckpunkte die Zusammensetzungen der drei reinen Komponenten dar. Jede Dreieckseite gibt die vollständige Variabilität von 0—100 % in einem binären System an. Jeder Punkt im Innern des Dreiecks entspricht einer und nur einer ternären Zusammensetzung. Zieht man von 1 % zu 1 % oder 10 % zu 10 % die Parallelen zu den Dreieckseiten, so lassen sich die Prozentzahlen an den drei Komponenten für irgend einen Punkt sofort ablesen. Jede Parallele zu AB entspricht einem gleichen Prozentgehalt von C, der für AB selbst gleich Null, für die zu einem Punkt zusammengeschrumpfte Gerade durch C aber = 100 ist. Parallele zu AC verbinden in analoger Weise Punkte mit gleichem B-Gehalt, Parallele zu BC Punkte mit gleichem A-Gehalt. In der Fig. 480 sind die Parallelen von 10 % zu 10 % gezogen. Punkt P entspricht beispielsweise als Schnittpunkt von drei derartigen Parallelen einem Gemisch von 50 % A, 30 % B, 20 % C.

Diese Darstellung ist möglich, da in einem gleichseitigen Dreieck die Summe der von einem Punkt auf die Dreieckseiten gefällten Höhen eine Konstante ist. Wenn in einem ternären System Mischungslücken vorhanden sind, können sie einseitig liegen und einer binären Lücke entsprechen, oder sie können ganz im Innern auftreten. Die Figuren 481—483 stellen einige Typen dar.

Die kubisch holoedrisch kristallisierenden Granate besitzen beispielsweise die allgemeine chemische Formel $[SiO_4]_3{}^{R^{III}_2}_{R^{II}_3}$. R^{III} kann Al^{III}, Fe^{III}, Mn^{III}, Cr^{III} oder ein Gemisch davon sein. R^{II} ist Ca^{II}, Mg^{II}, Fe^{II}, Mn^{II}. Man nennt die in der dreiwertigen Gruppe weit vorwiegend Al enthaltenden Granate Tonerdegranate (im Gegensatz zu Eisengranaten [Melanit, Andradit], Mangangranaten, Chromgranaten) und unterscheidet dann zwischen Kalktonerdegranaten (Grossular), Magnesiumtonerdegranaten (Pyrop), Eisentonerdegranaten (Almandin), Mangantonerdegranaten (Spessartin). *Bocke* hat alle bekannten Analysen der Granate $[SiO_4]_3{}^{Al_2}_{R^{II}_3}$ (R^{II} = Fe, Mg, Mn) im Konzentrationsdreieck zusammengestellt und folgendes Bild erhalten (Fig. 484). Es scheinen somit Granate mit größerem wechselseitigen Ersatz von Mg und Mn zu fehlen.

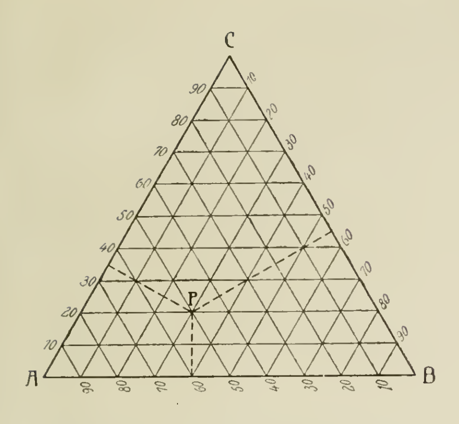


Fig. 480. Konzentrationsdreieck für die Darstellung der Verhältnisse in ternären Systemen.

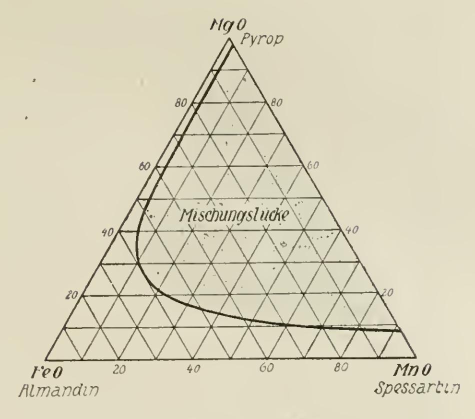


Fig. 484. Vermutliche Mischungslücke bei den Tonerdegranaten (nach *E. H. Boeke*).

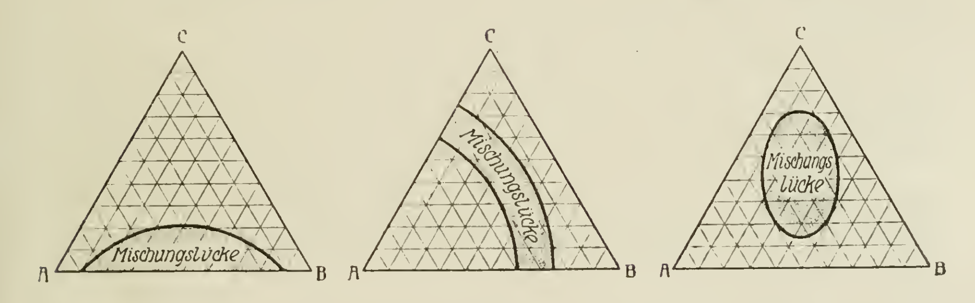


Fig. 481. Fig. 482. Fig. 483.

Fig. 481—484. Verschiedene Mischungslücken in ternären Systemen.

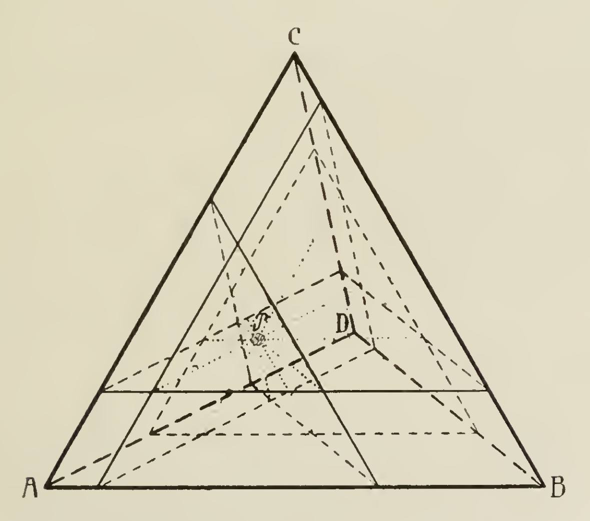


Fig. 485. Konzentrationstetraeder für quaternäre Systeme.

Beruht dies nicht nur auf fehlender Bildungsmöglichkeit in der Natur, so müßte eine Mischungslücke von der Art der in Fig. 484 gezeichneten Gestalt vorhanden sein.

Naturgemäß ist bei Verwendung von Mineralanalysen zur Bestimmung der Variabilität in Mischkristallen stets Rücksicht auf die chemisch-analytischen Fehlerquellen zu nehmen. (Inhomogenität des Analysenmaterials, Unfrische, chemisch-analytische Fehler usw.)

Auch für quaternäre Systeme ist eine einfache Darstellung der Konzentrationsverhältnisse möglich. An Stelle des Konzentrationsdreieckes tritt das Konzentrationstetraeder mit den vier Ecken als Komponenten. Jede Tetraederfläche stellt die Variabilität eines der vier ternären Systeme dar. Im Innern des Tetraeders sind jedem Punkt bestimmte Prozentzahlen von allen vier Komponenten beigeordnet. Die einer Tetraederfläche parallelen Flächen sind die geometrischen Örter gleichen Gehaltes an der Komponente der gegenüberliegenden Ecke. Denkt man sich derartige Flächen von 1 zu 1 oder 10 zu 10 % konstruiert, so läßt sich die Zusammensetzung für jeden Punkt angeben. In Einzelfällen kann man Schnittebenen durch das Tetraeder oder Projektionen auf eine Fläche betrachten.

In der Fig. 485 sind durch den Punkt P die den Tetraederflächen parallelen Schnittflächen gelegt, um zu zeigen, wie jedem Punkt im Innern eine ganz bestimmte Zusammensetzung an A, B, C, D zukommt.

Bei noch komplizierteren Systemen ist die Möglichkeit von Konstruktionen in mehr dimensionalen Räumen gegeben *(Boeke, Eitel)*. Doch verliert die Konstruktion an Übersichtlichkeit und wird besser durch eine Berechnung ersetzt.

b) Die Isomorphie vom chemisch-strukturellen Standpunkte aus

Bei der Diskussion der verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen verschiedenen Kristallarten sind folgende Punkte zu berücksichtigen:

1. Grad der kristallgeometrischen Ähnlichkeit in rein phänomenologischer Beziehung (Vergleich der Achsenverhältnisse, der Achsenwinkel, der Symmetrie).
2. Chemische Ähnlichkeit (eventuell Ähnlichkeit im Bau der den Kristall erzeugenden chemischen Molekeln).
3. Strukturelle Ähnlichkeit (Vergleich der Atomanordnung, der Elementarparallelepipede und ihrer Dimensionen, eventuell, wenn die Struktur noch nicht bekannt ist, der topischen Parameter).
4. Daraus folgende verwandtschaftliche Beziehungen im physikalischen Verhalten.
5. Art der Mischkristallbildung.

Wenn wir chemisch und strukturell nahe verwandte Substanzen miteinander vergleichen, lernen wir kennen, in welcher Richtung sich das Kristallgebäude beim Ersatz einzelner Bausteine durch andere verändert. Den Komplex dieser Erscheinungen hat *Groth* Morphotropie

genannt. Die Veränderung, die das Kristallgebäude durch die Substitution erleidet, ist die morphotropische Wirkung des substituierenden Bestandteiles.

Kristalle, die in chemischer Beziehung verwandt sind und deren Kristallgestalten gewissermaßen einem einheitlichen Typus zugeordnet werden können, vereinigt man zu einer isomorphen Reihe. Ist eine wirkliche oder versteckte Polymorphie vorhanden, so entstehen isopolymorphe (beispielsweise isodimorphe) Reihen.

Indem wir eine Anzahl mineralogisch wichtiger isomorpher Reihen betrachten, wobei bald die, bald jene physikalischen Eigenschaften der Einzelglieder oder Mischkristallglieder miteinander verglichen werden, erlangen wir eine Übersicht über die Art der Verwandtschaftsverhältnisse vom chemischen Standpunkt aus. Eine Zusammenfassung wird die Beziehungen zum periodischen System der Elemente erläutern.

1. Monochloride, -bromide, -jodide einwertiger Metalle

Alle Verbindungen vom Typus $R^{I}Cl$ (R^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs: Cl = Cl, Br, J, z. T. auch F) kristallisieren kubisch. Da im kubischen Kristallsystem alle Flächenwinkel durch die Indizes eindeutig bestimmt sind, das Achsenverhältnis immer gleich 1 : 1 : 1 ist, ergibt sich natürlich vollkommene kristallgeometrische Gleichheit. Sie sagt in diesem Falle über die engere Verwandtschaft noch gar nichts aus. Aufschlußreicher würde in dieser Beziehung ein Vergleich der Formentwicklungen oder der Spaltbarkeiten sein. Wir können aber auch, wie das Seite 163 erläutert wurde, die Molekularvolumina berechnen und schauen, ob bei Annahme gleicher Struktur (im besonderen gleicher Anzahl von Molekülen im Elementarparallelepiped) ähnliche Dimensionen auftreten. Von *Baxter* und *Groth* sind folgende (auf Zimmertemperatur bezogene) Molekularvolumina berechnet worden (Volumen eines Molgrammes).

Tabelle 27

	Cl (35,46)	Br (79,92)	J (126,92)
Li (6,94)	20,39	24,90	32,75
Na (23,00)	26,72	31,97	40,72
K (39,10)	37,11	42,90	52,57
Rb (85,45)	42,80	48,90	59,07
Cs (132,91)	41,80	47,40	56,85

Die dritte Wurzel aus diesen Volumina gibt die Länge der topischen Achsen (Kantenlänge des Würfels je eines Molgrammes). Die in Klammern den chemischen Symbolen beigefügten Zahlen stellen die Atomgewichte dar. Zunächst erkennen wir die Gesetzmäßigkeit, daß

bei gleichem Metallatom die Größe des Molekularvolumens mit dem Atomgewicht des Halogenatoms zunimmt. Durchwegs ist der morphotropische Unterschied zwischen Br und J größer als der zwischen Cl und Br (oft beinahe das Doppelte). Bei gleichem Halogenatom (vertikale Kolonnen) wächst das Molekularvolumen ebenfalls mit dem Atomgewicht des veränderlichen Bestandteiles, doch stellt in allen Fällen Cs eine Ausnahme dar.

Aus den Untersuchungen von *Liebisch* und seinen Schülern ergeben sich hinsichtlich der Mischbarkeit der Chloride bei Temperaturen unmittelbar nach der Erstarrung aus Schmelzlösungen folgende Beziehungen: (km = kontinuierliche Reihen von Mischkristallen, nm = nicht mischbar).

Tabelle 28

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Li Cl		km × 6,33	nm 16,72	nm 22,41	?
Na Cl	km × 6,33		km × 10,39	nm 16,08	nm 15,08
K Cl	nm 16,72	km × 10,39		km 5,69	km 4,69
Rb Cl	nm 22,41	nm 16,08	km 5,69		km 1,00
Cs Cl	?	nm 15,08	km 4,69	km 1,00	

Die Zahlen stellen die Molekularvolumdifferenzen bei gewöhnlicher Temperatur dar. Da die Mischkristallbildung sich auf höhere Temperaturen bezieht, sind es nicht die gewünschten Vergleichszahlen. Es müßte noch bekannt sein, wie diese Volumina mit der Temperatur sich ändern, ob mit steigender Temperatur die Differenzen größer oder kleiner werden. Daß dies von Bedeutung ist, zeigt die Tatsache, daß sich die mit × bezeichneten Kombinationen (LiCl-NaCl; NaCl-KCl) beim Abkühlen entmischen. Während bei höheren Temperaturen vollständige Mischbarkeit möglich ist, findet sie bei tieferen Temperaturen nicht mehr statt. Für die anderen Kombinationen gelten die Beziehungen auch bei gewöhnlicher Temperatur. Deutlich erkennt man, daß kontinuierliche Mischbarkeit und geringe Differenz der Molekularvolumina Hand in Hand gehen. Die beiden Systeme mit Entmischungserscheinungen zeigen bei gewöhnlicher Temperatur schon eine relativ große Volumdifferenz. Man darf annehmen, daß in diesem Falle (kontinuierlich oder diskontinuierlich) beim Erwärmen die Dimensionen einander ähnlicher werden, worauf sich Mischbarkeit einstellt. Umgekehrt

würde beim Abkühlen die Spannung innerhalb der Mischkristalle so groß werden, daß diese in die Einzelkomponenten zu zerfallen beginnen. Man erkennt, wie wichtig für eine Diskussion der Mischbarkeit bei verschiedenen Temperaturen die Kenntnis der thermischen Dilatation ist. Mit ihr als Deformation ist zu vergleichen die Änderung der strukturellen Größen bei Konzentrationsänderungen der Mischkristalle. Die Erfahrung zeigt uns, daß meistens innerhalb der Fehlergrenze die spezifischen Gewichte der Mischkristalle linear vom Mischungsverhältnis abhängig sind. (Siehe Fig. 486). Dann gilt dies natürlich auch für die Molekularvolumina, und die Änderung pro 1 Molekularprozent ist dem hundertsten Teil der Differenz der Endglieder gleichzusetzen.

Hinsichtlich der übrigen Verbindungen ist bekannt, daß KBr und KCl in allen Verhältnissen mischbar sind ($\Delta v = 5{,}79$) wohl auch CsCl und CsBr ($\Delta v = 5{,}60$).

Die Brechungsindizes und spezifischen Gewichte der K-, Rb-, Cs-Verbindungen gehen aus folgender Tabelle (nach *Beckenkamp* und *Rinne*) hervor:

	n	s
KCl . .	1,4903	1,990
KBr . .	1,5506	2,756
KJ . .	1,6674	3,07
RbCl .	1,4936	2,806
RbBr .	1,5528	3,360
RbJ . .	1,6474	3,560
CsCl . .	1,6418	3,99
CsBr . .	1,6984	4,45
CsJ . .	1,7876	4,54

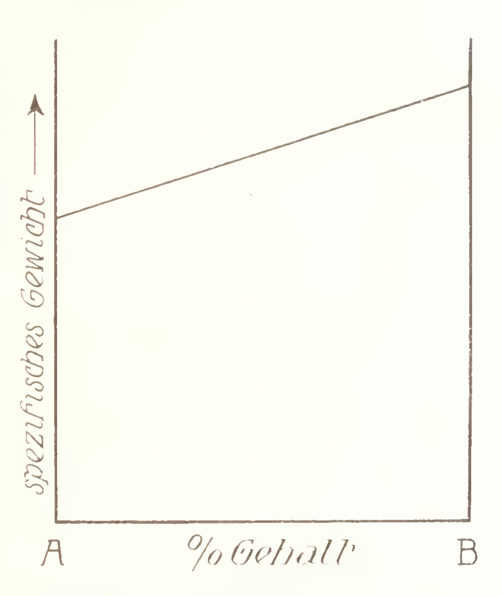


Fig. 486. Die spezifischen Gewichte der Mischkristalle berechnen sich meist additiv aus den spezifischen Gewichten der Einzelkomponenten.

Sowohl bei den K-, als bei den Rb- und Cs-Salzen steigen n und s mit dem Atomgewicht des Halogenatoms an. Bei den Chloriden findet man die gleiche Erscheinung hinsichtlich der Metallatome, bei den Bromiden und Jodiden nehmen in bezug auf die Lichtbrechung die Rb-Verbindungen eine Ausnahmestellung ein.

Für einige von diesen Salzen ließ sich auf röntgenometrischem Wege die Kristallstruktur ableiten (NaCl, KBr, KJ, LiCl), und es ist kein Zweifel, daß auch die Atomanordnung der übrigen der abgeleiteten entspricht. Wir haben diese Struktur (siehe Seite 65) bereits kennen gelernt. Der Kristall baut sich aus R^I- und Cl- (bezw. Br, J)-Ionen auf, die einzeln flächenzentrierte Würfelgitter bilden. Die Verschiebung beider Gitterkomplexe beträgt die Hälfte der Kantenlänge des Elementarwürfels. In den Mischkristallen wird ein Teil des Na beispielsweise durch K oder des Br durch Cl ersetzt, wobei das Bestreben nach einer homogenen Verteilung anzunehmen ist.

Nach *Rinne* seien tabellarisch die berechneten Gitterkonstanten und Elementarwürfelgrößen zusammengestellt. Die Zahlen für a^3 sollten natürlich proportional zu

denen von *Baxter* stehen, doch sind kleine Abweichungen möglich, da die spezifischen Gewichte oft etwas abweichend bestimmt wurden.

Tabelle 29. Tabelle der Elementarabstände und Elementarwürfelgrößen bei den Alkalihalogeniden

		F	Cl	Br	J
Li	a	$4{,}02 \cdot 10^{-8}_{cm}$	5,11	5,47	5,99
	a^3	$65{,}10 \cdot 10^{-24}_{cm^3}$	133,84	163,60	215,06
Na	a	$4{,}63 \cdot 10^{-8}_{cm}$	5,48 (bezw. 5,63)	6,06	6,51
	a^3	$99{,}12 \cdot 10^{-24}_{cm^3}$	175,86 (bezw. 178,00)	222,90	275,67
K	a	$5{,}35 \cdot 10^{-8}_{cm}$	6,26 (bezw. 6,29)	6,56	6,91
	a^3	$152{,}86 \cdot 10^{-24}_{cm^3}$	(244,76 bezw. 249,00)	281,90	353,00
Rb	a	—	6,56	6,85	7,30
	a^3	—	281,28	321,28	389,41
Cs	a	—	6,51	6,78	7,20
	a_3	—	275,30	312,08	373,45

Über die direkte Abhängigkeit der Raumgitterelemente der Substanzen KCl, KBr und NaCl von der Temperatur und der Konzentration gibt die Tabelle 30 Aufschluß.

Tabelle 30. Raumgitterelemente der Alkalihalogenide und ihre mittlere Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration

	KCl	KBr	NaCl
Spez. Gewicht	1,99	2,756	2,17
Absolutes Molekulargewicht in 10^{-24} g	121,76	194,74	95,40
a_{20}	$6{,}26 \cdot 10^{-8}_{cm}$	$6{,}56 \cdot 10^{-8}_{cm}$	$5{,}48 \cdot 10^{-8}_{cm}$
$\frac{\Delta a_{20}}{\Delta T}$ (pro 1°)	$2{,}3 \cdot 10^{-12}_{cm}$	$2{,}6 \cdot 10^{-12}_{cm}$	$2{,}2 \cdot 10^{-12}_{cm}$
Mittleres $\frac{\Delta a_{20}}{\Delta \text{Conc.}}$ pro 1% (molek.)	ungefähr $3 \cdot 10^{-11}$ mittlere Deformationsgröße für Mischkristalle		
Abstand ungleicher Atome	$3{,}13 \cdot 10^{-8}_{cm}$	$3{,}28 \cdot 10^{-8}_{cm}$	$2{,}74 \cdot 10^{-8}_{cm}$
Abstand gleicher Atome auf den (111) Ebenen	$4{,}4 \cdot 10^{-8}_{cm}$	$4{,}6 \cdot 10^{-8}_{cm}$	$3{,}9 \cdot 10^{-8}_{cm}$

a_{20} ist die Kantenlänge des Elementarwürfels bei 20° Celsius.

$\frac{\Delta a_{20}}{\Delta T}$ pro 1° gibt die absolute Änderung dieser Länge beim Erhitzen von 20° auf 21°.

$\frac{\Delta a_{20}}{\Delta C}$ pro 1% (molek.) gibt die Änderung von a beim Ersatz von 1% Cl durch Br.

Man erkennt auch aus dieser Tabelle die engere Verwandtschaft von KCl und KBr gegenüber der von KCl und NaCl. Es wird verständlich, daß die beiden letztgenannten Salze bei Zimmertemperatur nicht mischbar sind.

Die isomorphe Reihe der Alkalihalogenide gibt zur Erörterung noch einer Beziehung Anlaß. Die Atomanordnung der Strukturen hat kubisch holoedrischen Charakter, das heißt, wenn die Symmetrie der Atome, beziehungsweise Ionen, mit den Symmetriebedingungen der angenommenen Punktlagen in Übereinstimmung ist, resultiert eine Gesamtsymmetrie von holoedrischer Wirkung. Nun hat sich herausgestellt, daß Ätzfiguren den Sylvin (KCl) in die tetartoedrische Klasse verweisen. Ob dies auch für Steinsalz (NaCl) gilt, ist noch fraglich; nicht unwahrscheinlich ist, daß bei höheren Temperaturen beide Substanzen holoedrisch sind. Immerhin erhebt sich bereits hier die prinzipielle Frage, ob man Kristallarten verschiedener Symmetrieklassen als isomorph bezeichnen darf, und ob sie kontinuierliche Mischkristalle bilden können. Vom strukturellen Standpunkte aus erledigt sich die Frage ohne weiteres. Beruht der Symmetrieunterschied nicht auf einer Verschiedenheit im Bauplan, sondern auf verschiedener Symmetrie ähnlicher Bausteine oder Baugruppen, so liegt kein Grund vor, nicht von enger isomorpher Verwandtschaft zu sprechen. Es ist dann auch nicht einzusehen, warum bei ähnlichen Dimensionen Mischkristallbildung nicht möglich ist. Vielleicht wird das niedriger symmetrische Bauelement dann schon bei Anwesenheit von geringen Mengen die äußerlich wahrnehmbare Symmetrie herabsetzen. Im übrigen ist anzunehmen, daß die sich ersetzenden, oder wie man sagt, die *vikariierenden* Atome kristallstrukturell als gleichwertig betrachtet werden dürfen. Das läßt sofort voraussehen, daß *sich in einfachen Verbindungen hauptsächlich chemisch nahe verwandte Elemente isomorph ersetzen, und daß im allgemeinen erst in komplizierteren Verbindungen fernerstehende Atome oder Atomkomplexe zu vikariierenden Bestandteilen werden.* Denn in derartigen komplizierten Verbindungen kann den betreffenden Atomen eine allgemeine Lage zukommen, so daß die Eigensymmetrie belanglos wird und eventuell Unterschiede keinen Hinderungsgrund mehr für gleichen Gesamtstrukturtypus darstellen.

2. Isomorphe Reihen der Sulfide vom Typus $R^{II}S$ und R^{I}_2S.

Tabelle 31. Isodimorphe Reihe Bleiglanz-Kupferglanz

Kubisch holoedrisch	Spez. Gewicht	Härte	Rhombisch pseudohexagonal	Spez. Gewicht	Härte
PbS Bleiglanz	7,5—7,6	$2^1/_2$			
PbSe Selenblei (Clausthalit)	8,1—8,2		Cu_2S = Kupferglanz		
PbTe Tellurblei (Altaït) .	8,06—8,16		(Chalkosin)		
Ag_2S Silberglanz (Argentit)	7,27—7,32	2—$2^1/_2$	0,5822 : 1 : 0,9701 . .	5,7—5,8	$2^1/_2$—3
Ag_2Se Selensilber (Naumannit)	8,00				
Ag_2Te Tellursilber (Hessit)	8,32	$2^1/_2$	Ag_2Sb = Dyskrasit		
Mischkristalle:			0,5775 : 1 : 1,0077 . .	9,4—10	$3^1/_2$
$(Pb, Cu_2)S$ = Cuproplumbit					
$(Ag, Cu)_2S$ = Jalpaït . .			$(Ag, Cu)_2S$ = Stromeyerit		
$(Ag_2, Pb)Se$ = Selensilberblei			0,58 : 1 : 0,97 . . .	6,2—6,3	$2^1/_2$—3
$(Ag, Cu)_2Se$ = Eukairit .	7,67	$2^1/_2$			
$(Ag, Au)_2Te$ = Petzit . .		$2^1/_2$			

Die kubisch holoedrischen Kristalle dieser Reihen zeigen deutlich Spaltbarkeit nach dem Würfel, besonders ausgezeichnet ist sie bei Bleiglanz. Seine hauptsächlichsten natürlichen Flächenformen sind ⟨100⟩, ⟨111⟩, ⟨110⟩, ⟨211⟩, ⟨221⟩, ⟨331⟩ (siehe auch die Fig. 259/60 auf

S. 122). Zwillingsbildungen nach ⟨111⟩ (Spinellgesetz) sind nicht selten. Die Mineralien sind metallglänzend mit bleigrauer bis schwärzlich bleigrauer Farbe. Aus der Ähnlichkeit des Verhaltens sowie den Mischkristallbildungen folgt, daß allen eine analoge Struktur zugrunde liegt, daß sie somit im engeren Sinne isomorph sind. Die Struktur des Bleiglanzes ist bekannt und entspricht dem Typus des Steinsalzes. Im Silberglanz müßten an Stelle eines Pb-Atomes zwei Ag-Atome treten derart, daß jedes einzelne Atom auf einer trigonalen Achse liegt und der Schwerpunkt von Ag_2 gleiche Lage wie der Schwerpunkt von Pb in PbS hat. Ähnlich müßte sich in den Mischkristallen Cu_2 verhalten. Man findet eine isomorphe Vertretung von Pb durch Cu_2 öfters, seltener die durch Ag_2. Es ist bemerkenswert, daß das Atomgewicht von Pb (207,2) immer noch größer als das von Cu_2 (127,14) ist, aber bereits etwas kleiner als das von Ag_2 (215,76).

R_2S-Verbindungen treten auch in einer rhombischen Reihe auf mit dem mittleren Achsenverhältnis 0,58 : 1 : 1. Die Kristalle besitzen pseudohexagonalen Habitus. Der Winkel (110)/(1$\bar{1}$0) ist beispielsweise für Kupferglanz 60°25′. Häufige Flächenformen sind ⟨001⟩, ⟨110⟩, ⟨010⟩, ⟨113⟩, ⟨021⟩, ⟨023⟩. Zwillinge und Drillinge nach (110) und auch nach (112) sind besonders bei Kupferglanz häufig. Das wichtigste der Mineralien ist Kupferglanz, es ist schwärzlich bleigrau, metallischglänzend. Im Dyskrasit tritt Sb an Stelle von S.

Daß man wenigstens hinsichtlich der R^{I}_2S-Typen von einer Isodimorphie sprechen darf, haben synthetische Versuche gezeigt. Cu_2S ist dimorph, oberhalb 91° ist die kubische, unterhalb 91° die rhombische Form stabil. Beide Modifikationen besitzen fast gleiche Dichte und müssen selbst wieder strukturell eng miteinander verwandt sein.

Rhombisch kristallisiert ferner der Krennerit (vorzugsweise Au_2Te).

Tabelle 32. Die isodimorphe Reihe Zinkblende-Wurtzit

Kubisch hemimorph	Spez. Gewicht	Härte	Hexagonal (trigonal?) meist hemimorph	Spez. Gewicht	Härte	Farbe
ZnS Zinkblende (Sphalerit) häufig (Zn, Fe)S	3,9 bis 4,2	3½ bis 4	ZnS Wurtzit 1 : 0,8175 bezw. 1 : 1,635 (häufig (Zn, Fe)S)	um 4	3½ bis 4	braun halbmetallisch
MnS Manganblende	3,9 bis 4,1	3½ bis 4	(Zn, Mn)S Erythrozinkit			rot
CaS Oldhamit.			CdS Greenockit 1 : 0,8109	4,8 bis 4,9	3 bis 3½	gelb
Zinkblende typisch spaltbar nach ⟨110⟩. Vorwiegende Flächenformen ⟨111⟩ ⟨$\bar{1}$11⟩ ⟨100⟩ ⟨110⟩ ⟨311⟩. Viele Flächen in den negativen Quadranten (siehe Fig. 265, 266, S. 122).			Verwandt sind auch:			
			NiS Millerit 1 : 0,3774 bezw. 1 : 0,7548	5,26 bis 5,30	3½	messing-speisgelb
			NiAs Arsennickel 1 : 0,8194 (Kupfernickel)	7,4 bis 7,7	5½	licht-kupferrot
			NiSb Antimonnickel 1 : 0,8586 (Breithauptit)			licht-kupferrot
			FeS (+ S) Magnetkies 1 : 0,8251 (Pyrrhotin)	4,5 bis 4,6	3½ bis 4½	bronzegelb, tombakbraun anlaufend

Die Dimorphie von ZnS ist bereits besprochen worden. Die strukturelle Verwandtschaft der einzelnen Typen in den beiden Reihen ist hier nicht sehr ausgesprochen und bedarf noch eingehender Untersuchung. Interessant ist das Mineral Magnetkies oder Pyrrhotin. Es vermag in Abhängkeit vom Druck des Schwefeldampfes und der Temperatur S bis zu einem gewissen Prozentsatz über das Verhältnis Fe : S = 1 : 1 aufzunehmen. Vermutlich befindet sich dieser nach Art der Polysulfide in loser Bindung mit dem übrigen Schwefel. Von einer isomorphen Beziehung S → FeS zu sprechen, hat keinen Sinn.

3. Isomorphe Reihen der Sulfide vom Typus RS_2 (Härte um 5—6) Metallglänzend (sogenannte Kiese)

Tabelle 33. Isodimorphe Reihe Pyrit-Markasit

Kubisch paramorph oder tetartoedrisch	Spez. Gewicht	Farbe	Rhombisch holoedrisch (Achsenverhältnis)	Spez. Gewicht	Farbe
FeS_2 Pyrit (Schwefelkies)	4,9—5,2	speisgelb	FeS_2 Markasit (Speerkies) 0,7623 : 1 : 1,2167	4,85 bis 4,88	speisgelb
MnS_2 Hauerit . . .	3,45	braun			
$CoAs_2$ Speiskobalt, Smaltin	6,7—7,3	zinnweiß bis stahlgrau			
$NiAs_2$ Chloanthit . .	6,4—6,8				
$PtAs_2$ Sperrylith . .	10,6	stahlgrau	$FeAs_2$ Löllingit 0,6689 : 1 : 1,2331 .	7,0—7,4	silberweiß — stahlgrau
RuS_2 Laurit	6,99	eisenschwarz			
(Co,Fe)AsS Glanzkobalt (Kobaltin)	6,0—6,3	rötlich silberweiß	$CoAs_2$ im Safflorit		
NiAsS Gersdorffit (Nickelarsenkies) . .	6,20	silberweiß	FeAsS Arsenkies (Mispickel 0,6773 : 1 : 1,1882	6—6,2	silberweiß — stahlgrau
NiSbS Ullmannit . .	6,88	bleistahlgrau	(Fe,Co)AsS Kobaltarsenkies (Glaukodot-Danaït)		zinnweiß

Diese Mineralgruppe macht uns mit einer Reihe neuer Erscheinungen bekannt. Es vikariieren Fe, Mn, Co, Ni, Pt, Ru einerseits; S, As, Sb anderseits. Die kubischen Mineralien sind deutlich paramorph oder tetartoedrisch. Neben ⟨100⟩, ⟨210⟩ und ⟨111⟩ sind die Flächenformen ⟨321⟩, ⟨421⟩, ⟨211⟩ nicht selten (siehe Fig. 261—264 auf S. 122).

Nach *Bragg* und *Ewald* ist die Struktur des Pyrites schematisch der von Fig. 487 gleich. Der Schwerpunkt eines S_2-Komplexes hat gleiche Lage zu den Schwerpunkten von Fe wie Na zu Cl in Steinsalz. Bei 18° ist die Kantenlänge des Elementarwürfels $a = 5{,}404 \times 10^{-8}$ cm. Zwei Schwefelatomschwerpunkte des Zweierkomplexes sind $2{,}10 \times 10^{-8}$ cm voneinander entfernt. Ganz ähnlich ist die Struktur der übrigen isomorphen Glieder. Im Hauerit ist $a = 6{,}111 \times 10^{-8}$ cm, während die Entfernung zweier S-Atomzentren von der in Pyrit wenig verschieden ist ($2{,}11 \times 10^{-8}$ cm). Die relativ beträchtliche Differenz in der Größe der Elementarwürfel ist Grund der nur geringen Mischbarkeit von FeS_2 und MnS_2.

Nicht selten findet man Mineralien, bei denen genau ein S von S_2 durch As oder Sb ersetzt ist. Dabei macht man die Beobachtung, daß die Symmetrie dann eher der der tetartoedrischen Klasse entspricht. Besonders deutlich ist dies für Ullmannit (NiSbS). Die Betrachtung der Struktur führt zum Verständnis dieser Erscheinungen. Es ist wohl die Lage der Schwerpunkte des Komplexes — Sb — S — der des Komplexes — S — S — in Pyrit gleich zu setzen. Nun haben aber As und S oder Sb und S verschiedene Atomgewichte, so daß das schwerere Atom näher den Kantenmitten

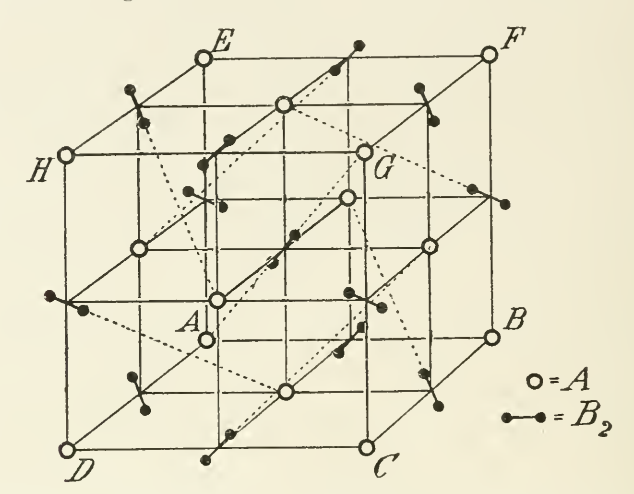


Fig. 487. Atomverteilung im Elementarwürfel des Typus Pyrit (nach *Bragg*). A = Fe; B = S.

gelagert sein muß als das leichtere Atom. Die Atomgewichtsdifferenz ist zwischen Sb und S am größten. Dann sind die beiden Atome nicht mehr einem gleichwertigen Gitterkomplex zuzuordnen, und eine Betrachtung der Symmetrie des Punkthaufens zeigt nur noch tetartoedrische Gesamtsymmetrie. (Siehe Fig. 488.)

Die Dimorphie ist (siehe S. 338) für FeS_2 nachgewiesen worden. In der Markasit-Arsenkiesreihe zeigt jedoch FeS_2 von den übrigen Gliedern die größten Abweichungen im Achsenverhältnis. Alle anderen

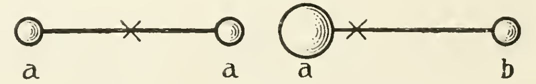


Fig. 488 a und b. Gruppe S_2 und SbS.

Mineralien der Reihe sind unter sich näher verwandt. Daß aber auch für FeS_2 nicht erhebliche Strukturverschiedenheiten anzunehmen sind, zeigt die analoge Ausbildung der Kristalle. Gewöhnliche Flächenformen sind ⟨110⟩, sowie meist parallel a gestreifte Prismen ⟨0kl⟩ (im Arsenkies vorwiegend ⟨014⟩, in Markasit vorwiegend ⟨011⟩ und ⟨013⟩). Außerdem treten auf: ⟨101⟩, ⟨011⟩ (in Markasit oft ebenfalls parallel a gestreift) und ⟨111⟩. Zwillinge nach (101) oder (110) sind häufig (siehe die Fig. 228, 277 auf S. 119, 139).

Die Unterscheidung der einzelnen Mineralien innerhalb der Reihen ist oft durch die verschiedene metallische Farbe möglich, häufig aber muß die chemische Untersuchung zu Hilfe gezogen werden. Neuerdings hat *Beutell* einige der Mineralien wie Chloanthit und Speiskobalt als Gemische verschiedener Arsenide beschrieben. Es ist möglich, daß sekundäre Prozesse Umwandlungen in diesem Sinne auslösen. Die primäre Existenz der Verbindungen beider isomorphen Reihen darf wohl nicht in Frage gestellt werden.

In den Mineralien der Sulfosalzgruppe sind bei gleichem Formeltypus meist As, Sb auch Bi isomorph. Die Substitution von Cu an Stelle von Pb ändert in morphologischer Beziehung oft wenig. Proustit und Pyrargyrit der Silbererzgruppe sind kristallgeometrisch mit der Calcitgruppe so nahe verwandt, daß sie dort besprochen werden. Außerordentlich komplizierte Mischkristalltypen stellen die kubisch hemimorph kristallisierenden Fahlerze dar.

Ob die allgemeine Formel $4R^{II}S \cdot R^{III}_2S_3$ (worin R nur Sb (Antimonfahlerz) oder nur As (Arsenfahlerz) oder As und Sb nebeneinander (Mischfahlerz), zum kleinen Teil auch Bi ist, und wo R^{II} außer Cu_2 auch Fe, Zn, Hg, Ag_2 sein kann), die starke Variabilität in der Zusammensetzung genügend zum Ausdruck bringt, ist noch nicht sicher gestellt. Habitusbilder der meist einen ölig-fahlen Bruch besitzenden Mineralien findet man auf S. 122. *Weinland* gibt folgende Strukturformel: $\left[\begin{smallmatrix}(As, Sb)S_4\\(As, Sb)S_3\end{smallmatrix}\right](Cu_2, Fe, Zn)_4$.

4. Isomorphe Reihe des Korundes

Habitusbilder siehe Fig. 239 und Figuren 235 und 237 auf Seite 120

Tabelle 34. Isomorphe Reihe des Korundes

Rhomboedrisch holoedrisch oder paramorph	a : c	Spez. Gewicht	Mol.-Gewicht	Mol.-Volumen
Al_2O_3 Korund	1 : 1,3652 bezw. 1 : 1,363	3,99	102,1	25,6
Cr_2O_3 —	1 : 1,3770	5,215	152	29,2
Fe_2O_3 Hämatit	1 : 1,3654 (3)	5,10	159,7	31,31
Ti_2O_3 —	1 : 1,316	4,60 ?	144	?
$FeTiO_3$ Ilmenit . . .	1 : 1,385	4,42	151,9	34,37
$MnTiO_3$ Pyrophanit . .	1 : 1,369	4,54	151	33,3

Sehr nahe verwandt sind Al_2O_3, Cr_2O_3 und Fe_2O_3. Sie kristallisieren rhomboedrisch holoedrisch (ditrigonal skalenoedrisch). Die Baugruppe der Kristalle hat die allgemeine Gestalt der Fig. 489a. Die Verbindungslinie $R^{III}—R^{III}$ ist parallel der trigonalen Achse. In Ilmenit ist ein Fe-Atom des Hämatites durch Ti ersetzt. Da der Schwerpunkt von R_2 mit dem Schwerpunkt von O_3 zusammenfällt, werden die Entfernungen von Ti und Fe ungleich. Wie in der Pyritgruppe resultiert daraus eine andere Symmetrie, nämlich die Symmetrie der rhomboedrisch

paramorphen Klasse. Das gleiche gilt für Pyrophanit. Zwischen Fe_2O_3 und $FeTiO_3$ ist eine kontinuierliche Mischkristallreihe vorhanden. Die Änderung von Dichte, Molekularvolumen, topischer Achsenlänge mit der

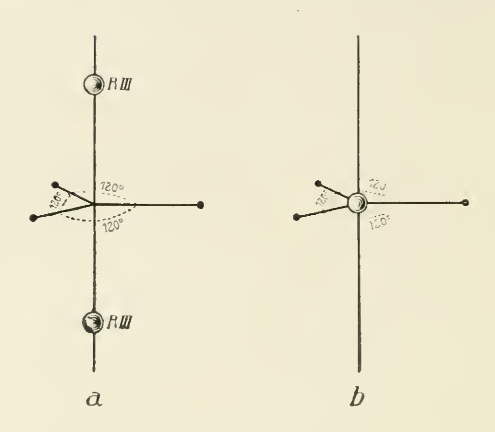


Fig. 489. Baugruppe R_2O_3.

Konzentration geht aus der Tabelle 35 hervor. Das Molekularvolumen ist, wie auch Fig. 490 zeigt, innerhalb der Versuchsfehler eine lineare Funktion der Molekularvolumina der Einzelglieder.

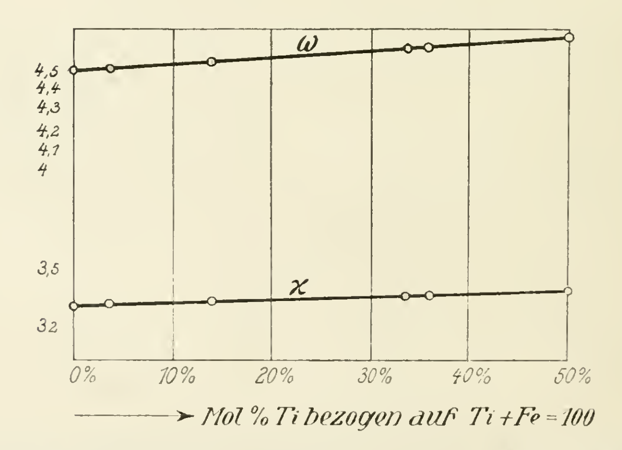


Fig. 490. Änderung der topischen Achsen in Mischkristallen von Fe_2O_3 und $FeTiO_3$.

Die Änderung der Länge der topischen Achsen durch Temperaturerhöhung um 1° ist sehr gering, der Größenanordnung nach 100fach kleiner als die Größe der durch 1 Molekularprozent Ti hervorgerufenen Deformation.

Tabelle 35. Abhängigkeit der Kristallgestalt von der Konzentration in Mischkristallen von Fe_2O_3 und $FeTiO_3$

Bestimmte spezifische Gewichte	4,9—5,3	5,041	4,910	4,852	4,614	4,3—4,9
Berechnete spezifische Gewichte	5,10	5,05	4,91	4,64	4,61	4,42
Mol.-% Ti bezogen auf Ti + Fe = 100 . .	0,0	3,50	14,0	33,84	35,97	50,00
Atomistische Zus. Ti	0,0	0,07	0,28	0,68	0,72	1
Atomistische Zus. Fe	2,0	1,93	1,72	1,32	1,28	1
Atomistische Zus. O	3,0	3,00	3,00	3,00	3,00	3
Mol.-Gewicht . . .	159,68	159,14	157,51	154,42	154,11	151,94
Mol.-Volumen . . .	31,31	31,51	32,08	33,28	33,43	34,37
Achsenverhältnis . .	1 : 1,3654	1 : 1,3680	1 : 1,3716	1 : 1,3772	1 : 1,379	1 : 1,385
χ_{25^0}	3,280	3,285	3,302	3,338	3,342	3,368
ω_{25}	4,179	4,495	4,529	4,597	4,608	4,665
$\Delta\chi$		+ 0,005	+ 0,017	+ 0,036	+ 0,004	+ 0,026
$\Delta\omega$		+ 0,016	+ 0,034	+ 0,068	+ 0,011	+ 0,057
$\Delta\chi$ pro 1% Ti-Zusatz		+ 0,0014	+ 0,0016	+ 0,0018	+ 0,0017	+ 0,0017
$\Delta\omega$ pro 1% Ti-Zusatz		+ 0,004	+ 0,003	+ 0,003	+ 0,005	+ 0,004

5. Isomorphe Reihe der Spinelle

Tabelle 36

Dargestellte Einzelverbindungen	Mineralien
$[Al_2O_4]Mg$	Vorwiegend $[Al_2O_4]Mg$ = gew. Spinell, edler Spinell; farblos
$[Al_2O_4]Mn$	gelbrot, blau.
$[Al_2O_4]Co$	Mit etwas $[Fe_2O_4]Mg$ = blauer Spinell, Chlorospinell.
$[Al_2O_4]Zn$	Vorwiegend $[Al_2O_4](Mg, Fe)$ = Hercynit; schwarz.
$[Cr_2O_4]Mg$	$[(Al, Fe)_2O_4](Mg, Fe)$ = Ceylanit, Pleonast; dunkelgrün-schwarz.
$[Cr_2O_4]Mn$	Mit etwas $[Cr_2O_4](Mg, Fe)$ = Picotit; schwarz.
$[Cr_2O_4]Fe$	Reichlicher Cr (auch Cr‴) = Chromit; pechschwarz.
$[Cr_2O_4]Zn$	Vorwiegend $[Al_2O_4]Zn$ = Zinkspinell (Gahnit); schwärzlichgrün.
$[Cr_2O_4]Cd$	$[(Fe, Mn)_2O_4](Zn, Fe, Mn)$ = Franklinit; schwarz.
$[Fe_2O_4]Mg$	$[(Fe, Mn)_2O_4](Mn, Mg)$ = Manganspinell; schwarz.
$[Fe_2O_4]Mn$	$[(Fe, Mn)_2O_4]Mn$ = Jakobsit; schwarz, mit rotem Strich.
$[Fe_2O_4]Fe$	$[Fe_2O_4]Fe$ = Magnetit; schwarz. Titanhaltig = Titanomagnetit.
$[Fe_2O_4]Zn$	$[U_2O_4]U$ = Uranpecherz, Pechblende; pechschwarz, oft Pb-haltig usw.; derb.

Mannigfaltige Mischkristalle sind der Spinellreihe eigen. Sie kristallisieren kubisch holoedrisch, mit dem Oktaeder als hauptsächlichster Flächenform, daneben ⟨110⟩, seltener ⟨100⟩. Die Kristallstrukturen aller Glieder (mit Ausnahme vielleicht von Uranpecherz) sind einander ähnlich. An und für sich sollte $MgAl_2O_4$ farblos sein, kleine Beimengungen von $FeAl_2O_4$, $MgFe_2O_4$ oder $MnAl_2O_4$ oder $FeCr_2O_4$ usw.

bedingen aber grünliche, bläuliche, rötliche Farbentöne. Für sich allein sind die gefärbten Spinelle meist opak mit so großer Absorption des Lichtes, daß sie schwarz erscheinen. Ähnlichen Einfluß isomorpher Beimengungen auf die Mineralfarbe nimmt man häufig wahr.

Im Gegensatz zur Spinellreihe sind die tetragonalen Oxyde TiO_2, SnO_2, $ZrSiO_4$, MnO_2 trotz sehr nahe übereinstimmender Kristallgestalt (a : c ungefähr 1 : 0,6 bis 1 : 0,7) unter gewöhnlichen Bedingungen kaum als Mischkristalle bekannt. Die Einzelglieder findet man auf Seite 304 zusammengestellt. Habitusbilder zeigt die Seite 121.

6. Die isodimorphe Reihe Calcit-Aragonit

Tabelle 37

Rhomboedrisch	Spez. Gewicht	Achsenverhältnis a : c	Winkel der Polkanten von ⟨10$\bar{1}$1⟩	Rhombisch holoedrisch	Mol.-Volum.	Spaltbarkeit	∡ (110)/(1$\bar{1}$0)
1. $[CO_3]Ca$ Calcit	2,750	1:0,8543	101° 55′	$[CO_3]Ca$ Aragonit 0,6224 : 1 : 0,7206	34,01	⟨110⟩ ⟨010⟩	63° 48′
2. $[CO_3]Cd$	4,960	1:0,8363	102° 30′				
3. $[CO_3]Zn$ Smithsonit	4,450	1:0,8062	103° 28′	$[CO_3]Sr$ = Strontianit 0,6090 : 1 : 0,7239	39,87	⟨110⟩ ⟨010⟩	62° 41′
4. $[CO_3]Fe$ Siderit	3,880	1;0,8191	103° 4½′				
5. $[CO_3]Mn$ Rhodochrosit	3,660	1:0,8259	102° 50′	$[CO_3]Ba$ Witherit 0,6032 : 1 : 0,7302	45,82	⟨010⟩ ⟨110⟩	62° 12′
6. $[CO_3]Mg$ Magnesit	3,037	1:0,8095	103° 21½′				
7. $[CO_3]_2MgCa$ Dolomit	2,924	1:0,8322	102° 53′	$[CO_3]Pb$ Cerussit 0,610 : 1 : 0,723	40,44	⟨110⟩ ⟨010⟩	62° 46′
8. $[NO_3]Na$ Natronsalpeter	2,271	1:0,8297	102° 42½′				
9. $[SbS_3]Ag_3$ Pyrargyrit	5,75—5,85	1:0,7892	104° ½′	$[CO_3]$ (Ca, Ba) = Alstonit	—	—	—
10. $[AsS_3]Ag_3$ Proustit	5,55—5,62	1:0,8038	103° 32′				
Mischkristalle:							
1—4—7 = Ankerit	4—5 = Oligonspat			$[NO_3]K$ 0,5910 : 1 : 0,7011	—	⟨010⟩ ⟨011⟩	61° 10′
4—6 = Breunnerit	1-4-5-6 = Braunspat						

Die an Calcit sich anreihende Karbonatgruppe ist streng isomorph, das zeigt sich auch in den wenig verschiedenen Winkeln der Rhomboederkanten. Mit Ausnahme von Dolomit kristallisieren die Mineralien rhomboedrisch holoedrisch. Allen kommt eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach einem Rhomboeder zu, das zum Einheitsrhomboeder ⟨10$\bar{1}$1⟩ gewählt wird. Am meisten natürliche Flächenformen sind vom häufigsten Mineral der Reihe, vom Calcit, bekannt. Die wichtigsten sind (siehe auch Seite 15) ⟨10$\bar{1}$1⟩, ⟨01$\bar{1}$2⟩, ⟨02$\bar{2}$1⟩, ⟨40$\bar{4}$1⟩, ⟨03$\bar{3}$2⟩, ⟨13 · 0 · $\overline{13}$ · 1⟩,

$\langle 10\bar{1}0\rangle$, $\langle 11\bar{2}0\rangle$, $\langle 0001\rangle$, $\langle 21\bar{3}1\rangle$, $\langle 21\bar{3}4\rangle$, $\langle 32\bar{5}1\rangle$, $\langle 31\bar{4}2\rangle$, $\langle 31\bar{4}5\rangle$, $\langle 13\bar{4}1\rangle$, $\langle 43\bar{7}1\rangle$.

Alle hierher gehörigen Mineralien sind optisch negativ, stark doppelbrechend. Es sind beispielsweise für Natriumlicht:

	ε	ω
Calcit	1,4864	1,6584
Magnesit	1,515	1,717
Dolomit	1,50256	1,68174
Rhodochrosit . . .	1,5973	—
Siderit	1,6342	1,8734
Smithsonit	1,6177	—

Wie aus Tabelle 38 ersichtlich ist, sind die als Spaltungsrhomboeder konstruierten Parallelepipede gleichen molekularen Inhaltes sehr ähnlich[1]). Die Struktur muß aus allen diesen Gründen eine übereinstimmende sein. Röntgenometrische Untersuchungen haben zu folgender Vorstellung geführt. Das elementare Rhomboeder ist nicht von Art des Spaltungsrhomboeders, sondern auf dieses bezogen $\langle 40\bar{4}1\rangle$. Es zeigt dann Fig. 491 die Verteilung der Schwerpunkte von CO_3 und R in einem Elementarparallelepiped. Über die Dimensionen gibt die Tabelle 38 (nach *Rinne*) Aufschluß.

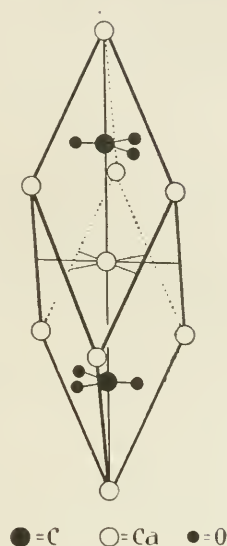


Fig. 491.
Struktur von Calcit.

Tabelle 38

	$[CO_3]$ R	Kantenlänge eines kleinsten Rhomboeders $\langle 10\bar{1}1\rangle$ mit 4 Molekülen	Inhalt dieses Rhomboeders (berechnet)	Raum pro 1 $[CO_3]$ + 1 R
Steigendes Mol.-Gewicht des R-Atoms ↓	$[CO_3]$ Mg	$5,86 \cdot 10^{-8}$ cm	$181,26 \cdot 10^{-24} cm^3$	$45,32 \cdot 10^{-24} cm^3$
	$[CO_3]$ Ca	6,42 bezw.*) $6,36 \cdot 10^{-8}$ cm	$237.56 \cdot 10^{-24} cm^3$	$59,39 \cdot 10^{-24} cm^3$
	$[CO_3]$ Mn	5,97 bezw. $6,08 \cdot 10^{-8}$ cm	$205,0 \cdot 10^{-24} cm^3$	$51,25 \cdot 10^{-24} cm^3$
	$[CO_3]$ Fe	5,94 bezw. $5,99 \cdot 10^{-8}$ cm	$194,9 \cdot 10^{-24} cm^3$	$48,75 \cdot 10^{-24} cm^3$
	$[CO_3]$ Zn	$5,89 \cdot 10^{-8}$ cm	$183,12 \cdot 10^{-24} cm^3$	$45,98 \cdot 10^{-24} cm^3$
	$[CO_3]$ Cd	$6,23 \cdot 10^{-8}$ cm	$226,90 \cdot 10^{-24} cm^3$	$56,75 \cdot 10^{-24} cm^3$

*) Die erste Zahl ist die gemessene, die zweite die berechnete.

Wie die Mischkristalle dartun, läßt sich in einem Kristall Fe durch Mg, Mn durch Fe, z. T. auch Ca durch Mg, Fe oder Mn ersetzen. Die R-Atome in ihren fixierten Lagen erscheinen dann strukturell gleich-

[1]) Eine direkte Beziehung zwischen Atomgewicht des Metallatomes und Größe des Parallelepipedes scheint hier nicht zu bestehen.

wertig. Wenn nun aber, wie im Doppelsalz Dolomit, genau die Hälfte aller R-Atome Ca, die andere Hälfte Mg wird, ist die einfachste Verteilung die, daß alle Ecken der Elementarrhomboeder mit Ca-, alle Zentren mit Mg-Schwerpunkten zusammenfallen. Bei dieser eindeutigen Anordnung wechseln parallel (0001) Mg- mit Ca-Ebenen ab.

Die verschiedene Belastung dieser Ebenen gibt sich nun bereits im Verhalten Ätzmitteln gegenüber kund, der Dolomit erscheint nur mehr rhomboedrisch-paramorphe Symmetrie zu besitzen.

In Calcit werden durch die Gleitspiegelebene Eckatome und Zentrumatome miteinander verbunden, im Dolomit macht sich die Ungleichwertigkeit von Mg und Ca infolge der konstant gleichen Verteilung bemerkbar, die Gleitspiegeloperationen sind nicht mehr Deckoperationen.

Ganz ähnliche Struktur wie Calcit muß, dem morphologischen und physikalischen Verhalten nach, Natronsalpeter $Na[NO_3]$ besitzen. Spaltbarkeit, Zwillingsbildung, Achsenverhältnis sind nahezu wie bei den Karbonaten. Auch Natronsalpeter ist optisch negativ mit $\varepsilon = 1{,}3369$, $\omega = 1{,}5854$. Kristallstrukturell ist diese Ähnlichkeit nicht verwunderlich. Die Gruppe $[NO_3]$ entspricht der Gruppe $[CO_3]$, Na nimmt die Stelle von Ca ein. Chemisch aber sind beide Verbindungen durchaus verschieden. Wir sehen somit, daß für die Ähnlichkeiten der Kristallstrukturen weniger die chemische Verwandtschaft als der geometrische Bau der Verbindungen maßgebend ist.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, wird es uns nicht überraschen, daß auch die Verbindungen $[AsS_3]Ag_3$ und $[SbS_3]Ag_3$ ähnlich struiert sein können. Es sind das die sogenannten Rotgiltigerze. Die Flächenentwicklung ist ähnlich der von Calcit. die Spaltbarkeit gibt wiederum das Einheitsrhomboeder, und daraus berechnet sich ein Achsenverhältnis, das nicht stark von dem des Calcites abweicht. Die Symmetrie ist jedoch die der rhomboedrisch-hemimorphen Klasse. Diese Änderung des Symmetriegrades läßt sich unter Zugrundelegung des Bautypus von Calcit ohne weiteres ableiten. Es muß angenommen werden, daß AsS_3 an Stelle von CO_3 und Ag_3 an Stelle von Ca tritt. Die Gruppe von Ag_3 wird trigyrisch gebaut sein, die Symmetriezentren, die im Calcit in die Schwerpunkte der Ca-Atome fallen, werden durch diese nicht zentrosymmetrische Anordnung vernichtet. (Siehe Fig. 489 b.)

Derartige strukturelle Verwandtschaften zwischen chemisch ganz verschiedenen Verbindungen werden wohl am besten nicht mehr unter die Rubrik Isomorphie eingereiht. Der von *Rinne* vorgeschlagene Name Isotypie ist durchaus charakteristisch. Es handelt sich nur um ähnlichen Bautypus, nicht mehr um chemische Verwandtschaft.

Die Polymorphie des $CaCO_3$ ist bereits besprochen worden. Mit Aragonit sind wiederum eine Reihe von Karbonaten zweiwertiger Metalle isomorph, aber es sind nicht die gleichen wie bei Calcit. Das einzige Bindeglied beider Gruppen ist $CaCO_3$. Die Mineralien sind rhombisch holoedrisch, pseudotrigonal. Der Prismenwinkel weicht wenig von 60° ab, Zwillingsbildungen nach (110) sind außerordentlich häufig und erhöhen die Pseudohexagonalität der äußeren Erscheinung. Die wichtigsten Flächenformen sind: ⟨010⟩, ⟨110⟩, ⟨011⟩, ⟨111⟩, ⟨121⟩, ⟨021⟩, ⟨031⟩, ⟨041⟩, ⟨021⟩, ⟨130⟩. (Siehe Seite 119.)

Wenn auch allen Karbonaten die gleiche Spaltbarkeit zukommt, so ist der Grad der Güte doch ein verschiedener. (In der Tabelle bedeutet unterstrichenes Flächensymbol deutliche, nicht unterstrichenes Symbol schlechtere Spaltbarkeit.) Auf die Güte der Spaltbarkeit ist offenbar bereits der absolute Betrag der Belastung der Massenebenen von Einfluß, und dieser ändert sich natürlich mit der Art des Metallatomes.

Ein Vergleich der Molekularvolumina zeigt, daß zunächst mit zunehmendem Atomgewicht von R das Volumen zunimmt. das Metall Pb mit dem höchsten Atomgewicht zeigt aber in $PbCO_3$ kleineres Molekularvolumen als $BaCO_3$. Es ist das eine Rekurrenzerscheinung, die wir bereits bei den Chloriden angetroffen haben.

Interessant ist, daß die morphologischen Verhältnisse des Kalisalpeters ähnlich denen des Aragonites sind, während, wie wir gesehen haben, die des Natronsalpeters denen des Calcites entsprechen. Trotz der chemischen Verschiedenheit geht also die strukturelle Verwandtschaft zwischen $R^{II}CO_3$ und $R^{I}NO_3$ so weit, daß beide Hauptbaupläne sich hier wie dort verwirklicht finden.

7. Isomorphe Reihe der Sulfate R_2SO_4 (rhombisch holoedrisch)

Tabelle 39.

Mineral	Achsenverhältnis	Mol-volumen	Spaltbarkeit
$[SO_4]$Ca Anhydrit	0,8932 : 1 : 1,0008	—	⟨001⟩, ⟨010⟩, ⟨100⟩
$[SO_4]$Sr Coelestin	0,7789 : 1 : 1,280	46	⟨001⟩, ⟨110⟩, ⟨010⟩
$[SO_4]$Ba Baryt (Schwerspat) .	0,8152 : 1 : 1,3136	52	⟨001⟩, ⟨110⟩, ⟨010⟩
$[SO_4]$Pb Anglesit	0,7852 : 1 : 1,2894	48	⟨001⟩, ⟨110⟩

Morphologisch eng miteinander verwandt sind die Sulfate von Sr, Ba, Pb. Wie in der Karbonatreihe ist hinsichtlich des Molekularvolumens und des Achsenverhältnisses die Bleiverbindung enger mit der Strontiumverbindung verwandt als die Bariumverbindung. Es handelt sich um spezifisch morphotropische Wirkungen der einzelnen Metallatome, die in verschiedenen Verbindungstypen bemerkbar sind. Auch die Flächenentwicklungen dieser drei rhombisch holoedrisch kristallisierenden Mineralien sind ähnlich, selbst verschiedene Habitusbilder wiederholen sich. ⟨001⟩, ⟨102⟩, ⟨011⟩, ⟨110⟩, ⟨111⟩, ⟨122⟩, ⟨104⟩ auch ⟨124⟩ und ⟨010⟩ gehören zu den häufigsten Begrenzungsformen. (Siehe auch die Figuren auf Seite 118 und 119). Kann man schon in der Aragonitreihe sehen, daß die Ca-Verbindung am stärksten von den übrigen abweicht, so ist diese Eigentümlichkeit hier noch weit offensichtlicher. Ob Anhydrit tatsächlich eine analoge Struktur zukommt wie Coelestin, Baryt, Anglesit, ist sogar fraglich. Die andersgeartete Spaltbarkeit spricht nicht dafür. Auch die Formen ⟨100⟩, ⟨010⟩, ⟨001⟩, ⟨111⟩, ⟨121⟩, ⟨131⟩, ⟨101⟩, ⟨011⟩ sind nur zum Teil korrespondierend. Daß dieses abweichende Verhalten

für Ca typisch ist, zeigt eine Betrachtung der Beziehungen zwischen den entsprechenden Molybdaten und Wolframaten.

8. Isomorphe Reihe von Molybdaten und Wolframaten

Tabelle 40.

Kristall	Achsenverhältnis a : c	Kristall	Achsenverhältnis a : c	Mol.-Vol.	Mol-Volumen-Differenz
$[MoO_4]Ca$ Powellit	1 : 1,5457	$[WO_4]Ca$ Scheelit	1 : 1,5356 nach anderen 1 : 1,5268	47,53	+ 6,74
$[MoO_4]Sr$ —	1 : 1,5738	$[WO_4]Sr$ —	1 : 1,5582	54,27	+ 6,42
$[MoO_4]Ba$ —	1 : 1,6232	$[WO_4]Ba$ —	1 : 1,6046	60,69	— 5,88
$[MoO_4]Pb$ Wulfenit	1 : 1,5777	$[WO_4]Pb$ Stolzit	1 : 1,5606	54,81	

Die Molybdate und Wolframate von Ca, Sr, Ba, Pb kristallisieren tetragonal und zwar entweder tetragonal paramorph oder tetartoedrisch (siehe Fig. 253 auf Seite 121). In beiden Reihen sind wie bei den Sulfaten und Karbonaten Sr- und Pb-Verbindungen nahe verwandt, während Ca- und Ba-Verbindungen stärker abweichen. Die Rekurrenz in der Größe der Molekularvolumina von Ba nach Pb ist wieder erkenntlich. Die beiden Reihen sind selbst miteinander isomorph. $[WO_4]$ und $[MoO_4]$ sind strukturell von gleicher Bedeutung[1]).

Die Wolframate: $[WO_4]Fe$ (Ferberit), $[WO_4]Mn$ (Hübnerit) sowie die künstlich dargestellten Verbindungen $[WO_4]Mg$, $[WO_4]Ni$, $[WO_4]Co$ sind monoklin. Die ersten beiden bilden Mischkristalle, die als meist eisenreiche Glieder unter dem Namen Wolframit ein technisch wichtiges Mineral repräsentieren (Fig. 204 auf Seite 117).

Der normale Wolframit besitzt: $a : b : c = 0{,}8300 : 1 : 0{,}8678$; $\beta = 90^\circ 38'$
dem Hübnerit kommt zu: $a : b : c = 0{,}8315 : 1 : 0{,}8651$; $\beta = 90^\circ 22'$.
a- und c-Achsen sind nicht sehr voneinander verschieden. Bei entsprechender Aufstellung ist eine gewisse Ähnlichkeit mit den tetragonalen Salzen unverkennbar. Doch ist bemerkenswert, daß auch hier die Fe-, Mn-, Mg-, Co-, Ni-Salze von den Sr-, Ba-, Pb-Salzen erheblich abweichende Kristallgestalt besitzen. Es entspricht dies den bei den Karbonaten gefundenen Beziehungen. $[WO_4]Pb$ kristallisiert als Raspit auch monoklin.

9. Die isomorphe Reihe des Apatites

Die Doppelsalze $3\,R_3^{II}R_2O_8 \cdot 1\,R^{II}M$, deren Moleküle vor der Kristallisation wohl den in der Tabelle 41 (S. 373) angegebenen Bau besitzen, sind strukturell sehr nahe miteinander verwandt. Sie kristallisieren hexagonal paramorph und besitzen ähnliche Formenentwicklung. ($\langle 10\bar{1}0\rangle$, $\langle 11\bar{2}0\rangle$, $\langle 0001\rangle$ neben $\langle 10\bar{1}1\rangle$, $\langle 10\bar{1}2\rangle$, $\langle 11\bar{2}1\rangle$, $\langle 13\bar{4}1\rangle$, $\langle 12\bar{3}1\rangle$). (Siehe auch die Figuren 241/242 auf Seite 120). Die Spaltbarkeiten nach Prisma und Basis sind durchwegs undeutlich. In diesen bereits komplizierten Ver-

---

[1]) Mischkristalle von Wulfenit und Stolzit sind Chillagit genannt worden.

Tabelle 41

Formel	Name	Achsenverhältnis a : c	Spez. Gewicht
1. $[Ca\langle(PO_4)_2Ca_3\rangle_3]F_2$	Fluor-Apatit	1 : 0,7346 bis 1 : 0,7313	
2. $[Ca\langle(PO_4)_2Ca_3\rangle_3]Cl_2$	Chlor-Apatit	optisch meist negativ	um 3,2
3. $[Ca\langle(PO_4)_2Ca_3\rangle_3]CO_3$ oder SO_4	Karbonat-Sulfat-Apatit	Karbonatapatite positiv	
4. $[Pb\langle(PO_4)_2Pb_3\rangle_3]Cl_2$	Pyromorphit	1 : 0,7362 optisch negativ	7—7,1
5. $[Pb\langle AsO_4)_2Pb_3\rangle_3]Cl_2$	Mimetesit	1 : 0,7224	7,25
6. $[Pb\langle(VO_4)_2Pb_3\rangle_3]Cl_2$	Vanadinit	1 : 0,7122	6,88
7. $[Ca\langle(AsO_4)_2Ca_3\rangle_3](F, Cl, OH)_2$	Svabit	um 1 : 0,714	
Mischkristalle:			
1—2—3 oft auch mit $(OH)_2$	Mischapatite (Apatite)		
1—4	Polysphärit		
4—5	Kampylit		
5—7	Hedyphan		
5—6	Endlichit		

bindungen verhalten sich nun Pb und Ca völlig isomorph. Phosphat, Arsenat, Vanadat sind strukturell gleichwertig. Weiterhin sehen wir, daß die vom zweiten Teil der Doppelsalzformel herstammenden Reste Cl_2, F_2, $(OH)_2$, CO_3, SO_4 sich ersetzen können. In einfachen Salzen ist keine erkennbare Ähnlichkeit zwischen Chloriden, Hydroxyden, Karbonaten und Sulfaten zu erwarten, da der verschiedene geometrische Bau der einzelnen Gruppen voll zur Geltung kommt. Hier aber, wo diesen Gruppen der große Komplex $\langle R[(RO_4)_2R_3]\rangle_3$ entgegensteht, wird die Einzelwirkung auf die Kristallstruktur belanglos. Genau das gleiche sehen wir in der Gruppe der Hauyn-Sodalith-Noseanmineralien (siehe Seite 313) und bei den Skapolithen.

Ob ohne wesentliche Änderung der Kristallgestalt gewisse Teile durch andere ersetzt werden können, hängt somit nicht nur von der Natur dieser Teile ab, sondern auch vom Verband, in dem sie auftreten, besonders der Rolle, die sie im Gesamtmolekül spielen. Eine umso weiter gehende isomorphe Vertretung findet im allgemeinen statt, je größer der gleichbleibende Teil des Moleküles ist.

10. Die Isomorphie in der Feldspatgruppe und Skapolithgruppe

Die strukturelle und daraus folgende morphologische Ähnlichkeit der Mineralien der Feldspatgruppe ist unverkennbar. Orthoklas und Celsian kristallisieren monoklin, alle anderen triklin pseudomonoklin. Vielleicht sind auch die monoklinen Formen nur polysynthetische Bildungen trikliner. (Siehe Seite 139.)

Tabelle 42. Feldspatgruppe

Einfachste Formel, Mineralname	Achsenverhältnis	α	β	γ	Kristall-system
Orthoklas $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$	0,6586 : 1 : 0,5558	90°	116° 7′	90°	mkl.
Celsian $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ba}$ bezw. $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot AlO_2]^{Al}_{Ba}$	0,657 : 1 : 0,554	90°	115° 35′	90°	mkl.
Mikroklin $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$	0,65 : 1 : 0,55	94° 40′	116°	um 90°	trkl.
Anorthoklase $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{(K, Na)}$	triklin, ähnlich Mikroklin				
Albit $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na}$	0,6335 : 1 : 0,5577	94° 3′	116° 29′	88° 9′	trkl.
Oligoklas — Mischkristalle mit zunehmendem Anorthitgehalt (Plagioklase)	0,6321 : 1 : 0,5525	93° 4′	116° 23′	90° 5′	trkl.
Andesin ↓	0,6357 : 1 : 0,5521	93° 23′	116° 29′	89° 59′	trkl.
Labradorit ↓	0,6377 : 1 : 0,5547	93° 31′	116° 3′	89° 54′	trkl.
Anorthit $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca}$ bezw. $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot AlO_2]^{Al}_{Ca}$	0,6347 : 1 : 0,5501	93° 13′	115° 55′	91° 19′	trkl.

(001) und (010) entsprechen vollkommenen Spaltflächen. Habitusbilder finden sich auf Seite 115. Über Zwillingsbildungen siehe Seite 144. Mischkristalle von Kali- und Natronfeldspat heißen Anorthoklase oder Natronorthoklase. Auslöschungsschiefen und Brechungsindizes liegen zwischen denen von Albit und Orthoklas. Manche Mikrokline und Orthoklase (bezw. Sanidine) enthalten bei der Entstehung ebenfalls das entsprechende Natriumsilikat beigemischt. Es hat dann aber oft infolge Veränderung der äußeren Bedingungen eine nachträgliche Entmischung unter Ausscheidung von Albit stattgefunden. Derartiger von Albitlamellen durchsetzter Kalifeldspat wird Perthit oder Kryptoperthit genannt. Er mag hie und da auch eine primäre Bildung sein. Anthiperthit ist im Gegensatz dazu Oligoklas (oder Plagioklas anderer Zusammensetzung) mit Einschlüssen von Kalifeldspat.

Zwischen Albit und Anorthit existiert eine vollkommene Mischkristallreihe. Das von *Bowen* aufgenommene Schmelzdiagramm ist in Fig. 492 wiedergegeben. Es gehört dem Typus ohne Minimum und Maximum an. Der Schmelzpunkt von Anorthit liegt bei 1550°, der von Albit etwas unterhalb 1100°. Liquidus- und Soliduskurve sind durch ein breites Intervall voneinander getrennt. Der mit einer Schmelze koexistierende Mischkristall besitzt somit von ihr stark abweichende Zusammensetzung. Das begünstigt bei fraktionierter Kristallisation eine deutliche und weitgehende Zonenbildung. In Übereinstimmung mit dem Diagramm ist in Eruptivgesteinen, das heißt bei Bildung aus dem Schmelzflusse, der Kern zonar struierter Mischkristalle anorthitreicher als die Hülle.

Die Kalk-Natronfeldspäte werden auch Plagioklase genannt, sie gehören zu den wichtigsten gesteinsbildenden Mineralien. Man nennt Mischkristalle von der molekularen Zusammensetzung

über 75% Albit, unter 25% Anorthit (Ab-Ab_3An_1) = Oligoklase,

von 75% Albit bis 50% Albit, d. h. 25% bis 50% Anorthit (Ab_3An_1-Ab_1An_1) = Andesine,

von 50% Albit bis 25% Albit, d. h. 50% bis 75% Anorthit (Ab_1An_1-Ab_1An_3) = Labradorite,

unter 25% Albit, d. h. 75% bis 100% Anorthit (Ab_1An_3-An) = Bytownite bis Anorthite.

Die gut untersuchte Plagiosklasreihe eignet sich vorzüglich zur Demonstration der Abhängigkeit morphologischer und physikalischer Eigenschaften von der Zusammensetzung des Mischkristalles.

In der Tabelle 42 sind die kristallographischen Konstanten von drei Zwischengliedern angegeben. *Becke*, *Wülfing*, *Schmidt* und andere haben sich eingehend mit diesen Verhältnissen befaßt. Da freigewachsene, von gut reflektierenden Flächen begrenzte Plagioklasmischkristalle nicht sehr häufig sind, weichen die Zahlenangaben zum Teil noch etwas voneinander ab. Es hängt auch wohl von der Art der innerstrukturellen Verteilung der sich ersetzenden Atome ab, welch spezielle Werte sich einstellen, so daß oft ein statistisches Verfahren zur Bestimmung der bei bestimmter Konzentration am häufigsten auftretenden Werte am Platze ist. Nach letzterer Methode fand *Schmidt* folgende Mittelwerte: Tabelle 43. (Die Endwerte sind extrapoliert. Sie sind mit den in der Tabelle gegebenen Werten, die sich auf Einzelmessungen beziehen, nicht ganz identisch).

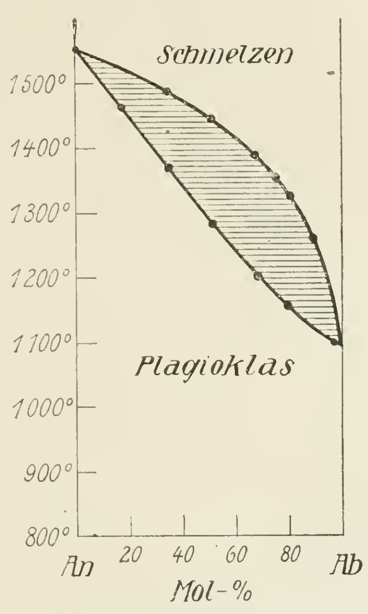


Fig. 492. Schmelzdiagramm der Plagioklase (nach *Bowen*).

Graphisch stellen die Diagramme Fig. 493 die Verhältnisse dar. Der stärksten Änderung ist $\measuredangle\,\gamma$ unterworfen. Der Winkel wächst mit zunehmendem Anorthitgehalt, während $\measuredangle\,\alpha$ und β in geringeren Beträgen abnehmen. Auch Winkel (100)/(010) ist stark variabel.

Nach den Untersuchungen von *Rinne* (siehe Diagramm Fig. 494) wird mit steigender Temperatur der Spaltwinkel kleiner, doch ist die

Tabelle 43

Mol.-% An	α	β	γ	∡ (001)/(010)	∡ (100)/(001)	∡ (100)/(010)
0	94° 31,5′	116° 38,5′	87° 0,7′	86° 26′	63° 29′	91° 5′
10	93° 42′	116° 32′	88° 59,6′	86° 22′	63° 28′	89° 17′
20	93° 31′	116° 26′	89° 32′	86° 18′	63° 33′	88° 47′
30	93° 28′	116° 20′	89° 47′	86° 15′	63° 38′	88° 31·
40	93° 27′	116° 15′	89° 58′	86° 11′	63° 42′	88° 20′
50	93° 27′	116° 10′	90° 6′	86° 7′	63° 46′	88° 11′
60	93° 26′	116° 6′	90° 15′	86° 3′	63° 50′	88° 2′
70	93° 25′	116° 3′	90° 25′	85° 59′	63° 45′	87° 51′
80	93° 22′	115° 59′	90° 41′	85° 56′	63° 55′	87° 36′
90	93° 16′	115° 56′	91° 2′	85° 52′	63° 57′	87° 15′
100	93° 5′	115° 54′	91° 34′	85° 48′	63° 57′	86° 45′

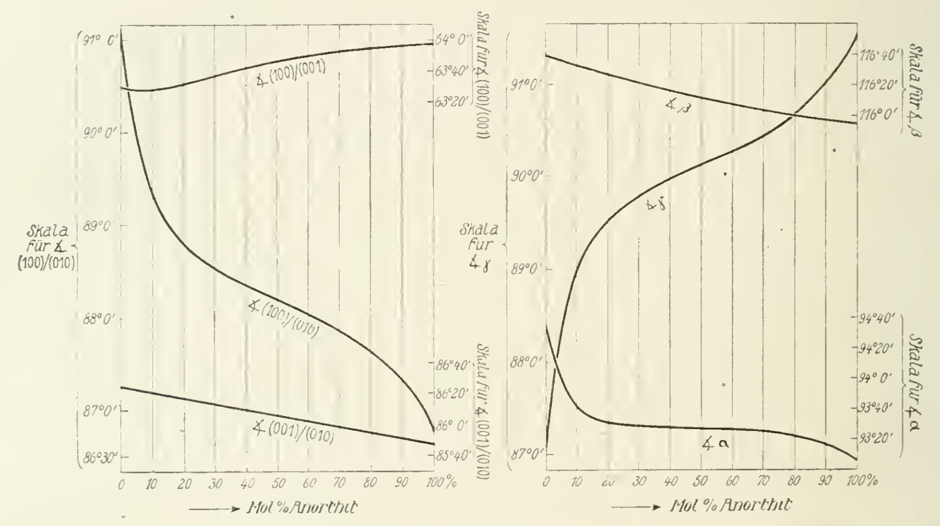


Fig. 493. Änderung der Hauptwinkel in der Plagioklasreihe nach *Schmidt.*

Art der Abnahme innerhalb kleiner Grenzen von Mischkristall zu Mischkristall wechselnd.

Auch die optischen Eigenschaften ändern sich gesetzmäßig mit der Konzentration. Sie stellen (siehe auch Seite 245) charakteristische Merkmale zur Bestimmung der Plagioklaszusammensetzung in Gesteinsdünnschliffen dar. Aus der Tabelle auf Seite 378/79 erkennt man, daß mit steigendem Anorthitgehalt alle Brechungsindizes zunehmen. Die diesbezüglichen Kurven sind bereits in Figur 421 erläutert worden. Im allgemeinen nimmt in geringem Maße auch die Doppelbrechung zu, doch ist wahrscheinlich, daß sie für Albit größer als für Oligoklas ist und einen Minimalwert bei wenig % Anorthit aufweist. Besonders

kennzeichnend sind die Auslöschungsschiefen, die sich stärker ändern, da die Richtungen der Hauptbrechungsindizes und der optischen Achsenebenen sehr variabel sind. Die Auslöschungswinkel zur a-Achse auf (001) und (010) werden je nach dem Drehsinn + oder — genannt (siehe Fig. 495). (Siehe auch die Figuren auf Seite 236.)

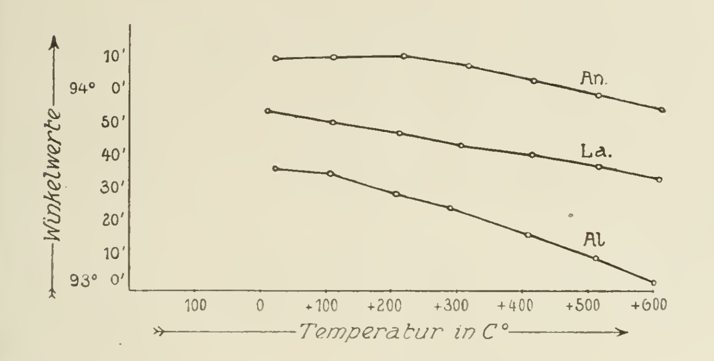


Fig. 494. Änderung des Winkels (010)/(001) mit der Temperatur für drei Glieder der Plagioklasreihe (nach *Rinne*).

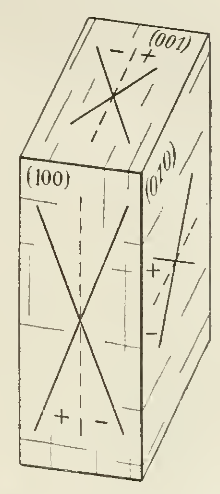


Fig. 495. Bezeichnung des Sinnes der Auslöschungsschiefe auf den drei Pinakoiden von Feldspat.

Auslöschungsschiefe zu Spur von (010) *Auslöschungsschiefe zu Spur von* (001)

Fig. 496. Auslöschungsschiefen ⊥ n_α oder n_γ bei Plagioklasen (nach *Sokol*).

Tabelle 44. Optisches Verhalten

	Mol.-% Anorthit	n_α	n_β	n_γ	$\measuredangle 2V_\gamma$	optischer Charakter
Albit	nur 0,4 etwas K-haltig	1,52825	1,53245	1,53872	78° 32′	+
Albit	0,5	1,52825	1,53233	1,53864	77° 18′	+
Oligoklasalbit .	13	1,5341	1,5381	1,5431	85° 5′	+
Oligoklas . .	20	1,5388	1,5428	1,5463	94°	—
Oligoklas . .	25	1,5417	1,5458	1,5490	99°	—
Andesin . . .	37	—	—	—	90°	neutral
Labrador . .	52	1,5553	1,5583	1,5632	75°	+
Labrador . .	56	1,5561	1,5589	1,5637	75°	+
Labrador . .	63				82°	+
Bytownit . .	75	1,564	1,569	1,573	94°	—
Anorthit . . .	nahe 100	1,57556	1,58348	1,58849	103,5°	—
Orthoklas . .	—	1,5190	1,5237	1,5260	111°	—
Mikroklin . .	—	1,522	1,526	1,529	92°	—

Der in der Tabelle angegebene Winkel der optischen Achsen bezieht sich auf n_γ als Mittellinie. Die Auslöschungsschiefen auf (010) und (001) sind gegenüber [100] gemessen.

Auch die Werte der Auslöschungsschiefen auf Schnitten, die genau senkrecht auf einem Hauptbrechungsindex stehen, sind für die Bestimmung wertvoll. Die Figuren 496 zeigen die Kurven der Auslöschungsschiefen für Ebenen senkrecht zu n_α oder n_β gegen die Spur von (010) oder (001) (Spaltrisse!).

Wenn einzelne Unregelmäßigkeiten gefunden worden sind und die Kurven nicht immer glatt verlaufen, so kann das seine Ursache auch darin haben, daß oft Orthoklasmoleküle oder Moleküle von der Zusammensetzung der Nepheline beigemischt sind. Das trikline Nephelinmolekül heißt Carnegieït, daran (relativ) reiche Plagioklase werden Anemousite genannt.

Die Plagioklase bilden polysynthetische Zwillinge nach dem Albit- und Periklingesetz (siehe Seite 138), aber auch Bavenoer, Manebacher und andere Gesetze sind häufig. Im Albitgesetz ist (010) Zwillingsebene. In Schnitten senkrecht zu (010) zeigen somit die Einzelindividuen der Zwillingsnaht gegenüber symmetrische Auslöschung. Die maximalen Werte derartiger symmetrischer Auslöschungen sind in der letzten Kolonne der Tabelle auf Seite 378/79 vermerkt. Auch durch sie ist ein Plagioklas in seiner Zusammensetzung bestimmt.

Alle diese Angaben lassen erkennen, daß die morphologischen und physikalischen Eigenschaften Funktionen der Zusammensetzung sind.

der Feldspate nach *Becke* und anderen

Auslöschungsschiefen			Gegenüber Spur (001) auf Flächen		Gegenüber Spur (010) auf Flächen		Ungefähre maximale Auslöschung in der Zone [010]
auf (001)	auf (010)	auf Fläche ⊥ zu [001]	⊥ zu n_γ	⊥ zu n_α	⊥ zu n_γ	⊥ zu n_α	
+ 3,9°	+ 19,9°	— 14,6°	+ 20,8°	+ 77,7°	+ 0,8°	— 16,1°	um — 16°
+ 3,6°	+ 20,3	— 14,9°	+ 21,8°	+ 77,6°	+ 2,8°	— 16,5°	
+ 2°	+ 13°	— 8°	+ 13°	+ 86°	— 6°	— 8,5°	
+ 1°	+ 6°	— 0,5°	+ 7,1°	— 86,8	— 50,3°	+ 0,6°	↓
+ 0,7°	+ 3°	+ 7°	+ 1,6°	— 80,2°	+ 2,2°	+ 7,4°	um 0°
— 1,4°	— 6°	+ 23°	— 6,4°	— 62,8°	— 6,6°	+ 23,5°	↓
— 6°	— 17,3°	+ 27,7°	— 26,4°	— 55,5°	— 26,6°	+ 25,2°	um + 28°
— 6,9°	— 20,9°	+ 29,5°	— 28,5°	— 55,6°	— 29,2°	+ 24,9°	
— 10°	— 22°	+ 35°	— 37°	— 43,8°	— 33,8°	+ 31,4°	↓
— 18°	— 31°	+ 38°	— 50,1°	— 33,7°	— 39,6°	+ 33,5°	um + 40°
— 40,1°	— 37,6°	+ 45°	— 66,2°	— 19,1°	— 55,1°	+ 31,2°	um + 56°
0°	5° 18′						
+ 15° 30′	5° 30′						

Ein Ersatz des Albitmoleküls durch das Anorthitmolekül übt einen ganz bestimmten Einfluß aus.

Vergleicht man die Formel:

$$\left[\mathrm{Si\,O_4 \cdot Si\,O_2 \cdot Si\,O_2}\right]^{\mathrm{Al}}_{\mathrm{Na}} \text{ und } \left[\mathrm{Si\,O_6 \cdot Si\,O_2}\right]^{\mathrm{Al_2}}_{\mathrm{Ca}}$$

miteinander, so ist auf den ersten Blick eine Analogie im chemischen Sinne nicht bemerkbar, nur die Zahl der Atome, und speziell noch die Zahl der Sauerstoffatome, ist in beiden Formeln gleich groß.

Ein Vergleich der Schmelzwärmen mit dem Gang der Schmelzkurven gibt die Gewißheit, daß kurz vor der Kristallisation die Molekülgröße beider Komponenten gleich ist. Physikalisch-chemische Überlegungen machen es wahrscheinlich, daß in den magmatischen Lösungen die Molekeln tripolymer sind. Sie lassen sich konstitutionell schreiben als:

$$\left[\mathrm{Al(Si\,O_4 \cdot Si\,O_2 \cdot Si\,O_2)_3}\right]^{\mathrm{Al_2}}_{\mathrm{Na_3}} \text{ und } \left[\mathrm{Al(Si\,O_6 \cdot Si\,O_2)_3}\right]^{\mathrm{Al_5}}_{\mathrm{Ca_3}}$$

Al wäre das Zentralatom einer Koordinationsverbindung. Sehen wir von dieser möglichen Polymerisation ab und versuchen wir, ob die große strukturelle Ähnlichkeit nicht in der Schreibweise der einfachen Formeln zum Ausdruck gebracht werden kann. Es darf wohl vom strukturellen Standpunkte aus nicht bezweifelt werden, daß in den Mischkristallen ein rein atomistischer Ersatz stattfindet. Dafür spricht ja schon die gleiche Atomzahl. Es ist daher wahrscheinlich, daß im Anorthitmolekül eine Umlagerung

$$\left[\mathrm{Si\,O_6 \cdot Si\,O_2}\right]^{\mathrm{Al_2}}_{\mathrm{Ca}} \longrightarrow \left[\mathrm{Si\,O_4 \cdot Si\,O_2 \cdot Al\,O_2}\right]^{\mathrm{Al}}_{\mathrm{Ca}}$$

erfolgt. Sie läßt sich leicht tripolymer schreiben und macht die geometrische Ähnlichkeit der Formeltypen Albit und Anorthit verständlich. An Stelle von 1 Si würde 1 Al, an Stelle von Na würde Ca treten. Isomorphie, die in solcher Weise verbildlicht werden kann, findet sich bei mehreren Alumosilikaten.

Zunächst würde sie auch für die Skapolithmineralien (siehe Seite 313) anzunehmen sein, die molekulare Additionsverbindungen des Albit- und Anorthitmoleküls mit Ca O, Na Cl usw. darstellen, und die ebenfalls weitgehend mischbar sind.

Man nennt

$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3]^{Al_2}_{Na_3} \cdot NaCl$ das Marialithmolekül (Ma),

$[Al(SiO_6 \cdot SiO_2)_3]^{Al_5}_{Ca_3} \cdot CaO$ bezw. $[Al(SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot AlO_2)_3]^{Al_2}_{Ca_3} \cdot CaO$

das Mejonitmolekül (Me).

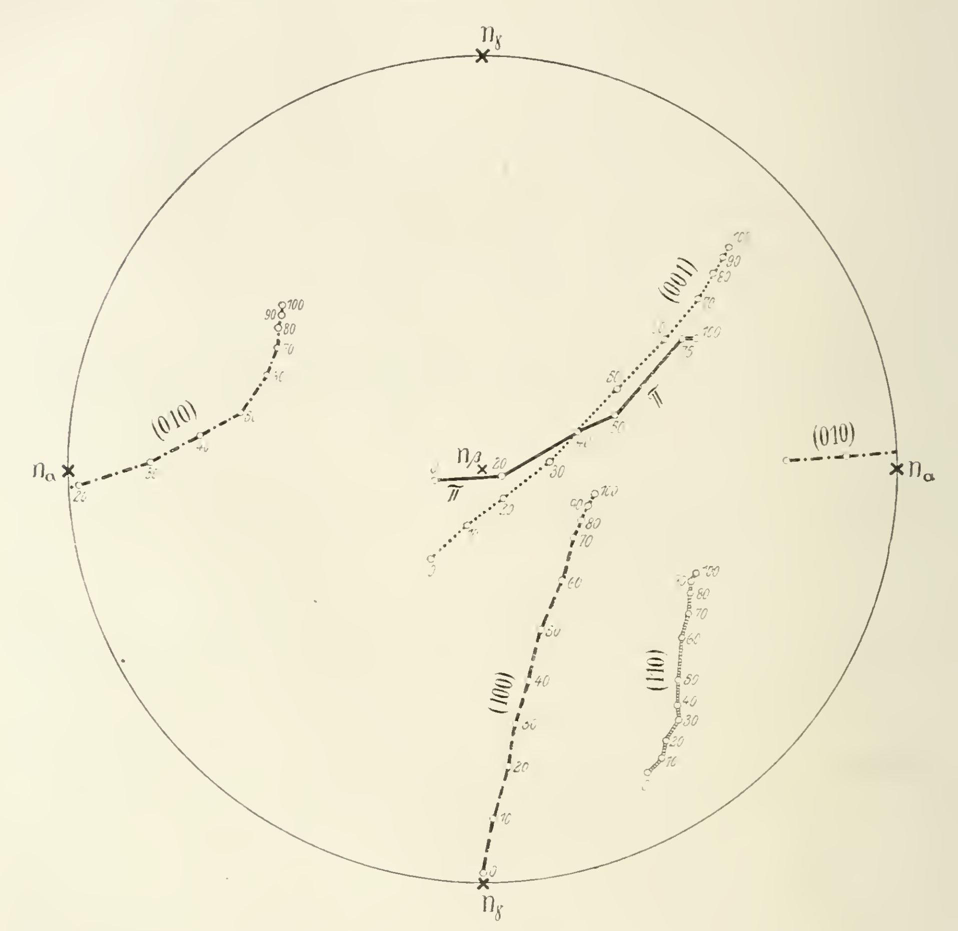


Fig. 497. Stereographische Projektion der Plagioklase bei konstant gleicher Lage von n_α, n_β, n_γ (Projektionsebene = optische Achsenebene). Die Abhängigkeit der Lage von (100), (010) und (001) in bezug auf n_α, n_β, n_γ vom Mol.-% -Gehalt an Anorthit ist durch Kurven dargestellt. π ist die Verwachsungsfläche bei Zwillingen nach dem Periklingesetz. (Nach *Sigg* und *Favre*.)

Mit steigendem Ca-Gehalt nimmt im allgemeinen wie bei den Plagioklasen die Lichtbrechung und Doppelbrechung zu. Beide sind im allgemeinen wenig von denen entsprechender Plagioklasglieder verschieden. Interessant ist gegenüber den Plagioklasen die starke Symmetrieerhöhung. An und für sich zeigen auch schon Albit und Anorthit eine gewisse Pseudotetragonalität. Die Beobachtung, daß molekulare Additionsverbindungen

höhere Symmetrie als die für sich beständige Hauptgruppe besitzen, ist nicht vereinzelt. So sind die von Nephelin abgeleiteten Mineralien Hauyn, Sodalith, Nosean (siehe Seite 313) kubisch.

Himmelbauer fand in Mischkristallen der tetragonalen Mineralien folgende Brechungsindizes:

Tabelle 45. Skapolithe

Mineral	Mol.-% Marialith	n_ω	n_ε	$n_\omega - n_\varepsilon$	a : c
Mejonit (Vesuv)	4	1,5897	1,5564	0,0333	1 : 0,4394
Skapolith (Grass Lake)	31	1,5828	1,5512	0,0316	1 : 0,4407
Skapolith (Arendal)	54	1,5664	1,5464	0,0200	1 : 0,4410
Couzeranit	72	1,5554	1,5429	0,0125	—
Marialith (Pianura)	85	1,5463	1,5395	0,0068	1 : 0,445
Goldschmidt fand hingegen:					
Marialithischer Skapolith (Aarvold)	unbekannt	1,534	1,522	0,010—0,009	—

11. Die isomorphen Gruppen des Olivines und Phenakites

Tabelle 46. Isodimorphe Reihen der einfachen Orthosilikate

Rhombisch holoedrisch	Achsenverhältnis a : b : c (rhombisch)	Rhomboedrisch paramorph	Achsenverhältnis rhomboedrisch paramorph a : c
Fayalit $[SiO_4]Fe_2$	0,4584 : 1 : 0,5793	Phenakit $[SiO_4]Be_2$	1 : 0,6611
Forsterit $[SiO_4]Mg_2$	0,4648 : 1 : 0,5857	Willemit $[SiO_4]Zn_2$	1 : 0,6775
Tephroit $[SiO_4]Mn_2$	0,4600 : 1 : 0,5939	Dioptas $[SiO_4]CuH_2$	1 : 0,5342
Monticellit $[SiO_4]^{Ca}_{Mg}$	0,4337 : 1 : 0,5758	Trimerit $[SiO_4]MnBe$	1 : 0,7233
Glaukochroit $[SiO_4]^{Ca}_{Mn}$	0,440 : 1 : 0,566	Mischkristalle:	
Mischkristalle:		$[SiO_4](Zn, Mn)_2$ Troostite	um 1 : 0,674
$[SiO_4](Fe, Mg)_2$ Olivine		Verwandt:	
$[SiO_4](Fe, Mn, Zn, Mg)_2$ Röpperite		$\left[SiO_4\right]_4 {}^{Mn_4}_{H_7}MnCl$ Friedelit	1 : 0,5624
$[SiO_4](Mn, Fe)_2$ Kuebelite		eisenhaltiger Friedelit = Pyrosmalith	1 : 0,5308

Tabelle 47 nach *H. Backlund*

	Mol.-% Mg_2SiO_4	Mol.-% $(Fe, Mn)_2SiO_4$	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	opt. Charakter	$2V_\alpha$
Forsterit	100	0	1,6361	1,6519	1,6698	0,0337	+	ca. 94°
	92,6	7,4	1,6507	1,6669	1,6856	0,0349	+	ca. 92°
Olivine	87,5	12,5	1,6562	1,6726	1,6921	0,0359	—	ca. 89°
	80,2	19,8	1,6694	1,6878	1,7067	0,0373	—	ca. 87°
	66,1	33,9	—	1,7276	1,7426	—	—	ca. 80°
Fayalit	1,6	98,4	1,8236	1,8642	1,8736	0,0500	—	um 50°

Fe_2SiO_4 und Mg_2SiO_4, vielleicht auch Mn_2SiO_4 bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Es sind das die sogenannten Olivine. Aus der Tabelle 42 ist ersichtlich, daß die Brechungsindizes mit steigendem Fe-Gehalt kontinuierlich zunehmen. Diese morphotropische Wirkung von Fe gegenüber Mg ist eine in Silikaten ziemlich konstante Erscheinung. In den meisten nimmt auch beim Ersatz von Mg durch Fe wie bei den Olivinen die Doppelbrechung zu. Die Veränderung der Brechungsindizes hat eine Veränderung der Größe des Achsenwinkels zur Folge; während die Fe-armen Glieder der Mischkristallreihe optisch positiv sind, zeigen alle übrigen optisch negativen Charakter. Ca_2SiO_4 kommt seinen chemischen Eigenschaften zufolge in der Natur als Mineral nicht vor. Künstlich ist es in mehreren Modifikationen dargestellt worden, deren kristallographische Konstanten aber nicht bekannt sind. Der Monticellit enthält Ca : (Mg, Fe) = 1 : 1 und besitzt ganz ähnliche Struktur wie die Olivine.

Den manganhaltigen Kristallen Röpperit ist auch das Zn_2SiO_4-Molekül beigemischt. Das stellt die Beziehung zu einer zweiten isomorphen Reihe von Orthosilikaten her, in der ebenfalls Zn- und Mn-haltige Mischkristalle (Troostit) auftreten.

Kristallisieren die Mineralien der Olivinreihe rhombisch holoedrisch mit den vorwiegenden Flächenformen $\langle 110\rangle$, $\langle 120\rangle$, $\langle 010\rangle$, $\langle 001\rangle$, $\langle 100\rangle$, $\langle 101\rangle$, $\langle 011\rangle$, $\langle 021\rangle$, $\langle 111\rangle$, (siehe Fig. 210), so kommt den Mineralien der Phenakitreihe rhomboedrisch paramorphe Symmetrie zu. Neben $\langle 11\bar{2}0\rangle$, $\langle 10\bar{1}1\rangle$, $\langle 10\bar{1}0\rangle$ treten nicht selten Rhomboeder dritter Stellung auf, z. B. $\langle \bar{1}\cdot 14\cdot \overline{13}\cdot 6\rangle$ (siehe S. 210).

Der Trimerit ist allerdings nur triklin pseudorhomboedrisch. Interessant ist die nahe Verwandtschaft des Dioptases mit den einfachen Orthosilikaten. In beiden isomorphen Reihen geht die strukturelle Verwandtschaft mit der chemischen Hand in Hand. Es handelt sich um Orthosilikate, die wohl auch molekular gleichen, bis jetzt noch unbekannten Polymerisationsgrad aufweisen.

Eine eigenartige morphotropische Beziehung findet man in der sogenannten Humitgruppe. Es sind Mineralien der allgemeinen Formel: $n Mg_2[SiO_4]\cdot Mg(F, OH)_2$. Sie kristallisieren rhombisch oder monoklin-pseudorhombisch. Es zeigt sich nun, daß mit steigendem n das Verhältnis $\frac{c}{b}$ größer wird, während das Verhältnis $\frac{a}{b}$ fast gleich bleibt. Auch läßt sich das Verhältnis $\frac{b}{c}$ so schreiben, daß es in den verschiedenen Mineralien ein verschiedenes ganzzahliges Multiplum einer genau gleichen Grundzahl ist.

Tabelle 48. Humitgruppe

Weiß, gelb, braun bis rot		a : b : c	a : b : c	Kristallsystem
Chondrodit	$2\,Mg_2[SiO_4] \cdot Mg[F,OH]_2$	1,0803 : 1 : 3,1445	1,0803 : 1 : 5 · 0,6289	monoklin
Humit	$3\,Mg_2[SiO_4] \cdot Mg[F,OH]_2$	1,0802 : 1 : 4,4033	1,0802 : 1 : 7 · 0,6286	rhombisch
Klinohumit	$4\,Mg_2[SiO_4] \cdot Mg[F,OH]_2$	1,0803 : 1 : 5,6588	1,0803 : 1 : 9 · 0,6288	monoklin

12. Die Augit- und Hornblendemineralien

Augite und Hornblenden sind häufige gesteinsbildende Mineralien. Ihre Zusammensetzung ist recht variabel, und da nur verhältnismäßig wenig reine Endglieder der isomorphen Reihen vorhanden sind, bereitet die Sonderung in die mischbaren Einzelmoleküle nicht geringe Schwierigkeiten. *Tschermak* betrachtet diese Mineralien im wesentlichen als isomorphe Mischungen folgender Molekelarten, die zunächst in einfachsten stöchiometrisch richtigen Formeln geschrieben werden sollen: $\underline{MgSiO_3}$, $\underline{FeSiO_3}$, $\underline{CaMg(SiO_3)_2}$, $\underline{CaFe(SiO_3)_2}$, $MgAl_2SiO_6$, $CaAl_2SiO_6$,

$\underline{NaFe^{III}Si_2O_6}$, $\underline{NaAlSi_2O_6}$, $\underline{(Na_2,Fe)SiO_3}$.

Die unterstrichenen Verbindungen treten ziemlich rein als Mineralien mit den Eigenschaften der Augite oder Hornblenden auf, hypothetisch ist die Existenz der zwei übrigen Verbindungen. Einige dieser Verbindungen scheinen sogenannte Metasilikate $(SiO_3)R^{II}$ zu sein.

Vom Standpunkte der Valenzchemie ist aber die Existenz einer Gruppe SiO_3 unwahrscheinlich, es darf vermutet werden, daß auch in den Augiten und Hornblenden neben SiO_2-Gruppen die Gruppe SiO_6 oder SiO_4 auftritt. Welche von beiden es ist, hängt von dem Polymerisationsgrad ab, und dieser ist sicherlich für die Augite ein anderer als für die Hornblenden.

Schreiben wir nun beispielsweise, um den einfachsten gleichartigen Polymerisationsgrad anzunehmen, die Verbindungen als:

$[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$	$[SiO_4 \cdot AlO_2]AlCa$
$[SiO_4 \cdot SiO_2]Fe_2$	$[SiO_4 \cdot SiO_2]Fe^{III}Na$
$[SiO_4 \cdot SiO_2]MgCa$	$[SiO_4 \cdot SiO_2]AlNa$
$[SiO_4 \cdot SiO_2]FeCa$	$[SiO_4 \cdot SiO_2](Na_2,Fe)_2$
$[SiO_4 \cdot AlO_2]AlMg$	

so zeigt sich, daß in den Mischkristallen im allgemeinen ein rein atomistischer Ersatz angenommen werden darf. Zum Teil finden wir ähnliche Verhältnisse wie bei den Feldspäten, es scheint, als ob Al an Stelle von Si oder an Stelle von Mg und Fe tritt. Änderung des Polymerisationsgrades würde das Prinzipielle des Vergleiches nicht verschieben. In dieser Schreibweise kommt auch sehr schön die Beziehung zur Olivingruppe zum Ausdruck. Olivin + SiO_2 gibt Augit. Die Augite besitzen höheren SiO_2-Gehalt als die Olivine, sie sind, wie wir sagen, höher silifiziert oder siliziert.

Die Augite kristallisieren rhombisch oder monoklin, selten triklin. Der Prismenwinkel $(110)/(1\bar{1}0)$ ist für alle ca. 92^0 (Normalenwinkel). Diese Form ist zugleich Spaltform. $\langle 100 \rangle$ tritt häufig auf. (Grundriß siehe Fig. 329 III auf Seite 168.)

Die Hornblenden kristallisieren ebenfalls rhombisch oder monoklin. Der Spaltwinkel $(110)/(1\bar{1}0)$ ist ungefähr 56^0 (Normalenwinkel). $\langle 100 \rangle$ ist nicht sehr häufig, ein pseudotrigonaler Habitus oft unverkennbar (siehe Fig. 329 II). Faserige Ausbildung und grüne Farbe sind weit häufiger als bei den Augiten. Die Augite werden auch Pyroxene, die Hornblenden Amphibole genannt. (Habitusbilder siehe Fig. 188 bis 190 auf Seite 116).

a) Augite

Von den an dreiwertigen Metallen freien Augiten sind die Verhältnisse in den reinen Endgliedern $MgSiO_3 = (SiO_4 \cdot SiO_2)Mg_2$ und $CaSiO_3 = (SiO_4 \cdot SiO_2)Ca_2$ durch experimentelle Untersuchungen klargestellt worden. Beide Substanzen sind polymorph. Das Calciumsilikat nimmt auch hier eine Ausnahmestellung ein. Es tritt in der Natur als monokliner Wollastonit auf mit $a : b : c = 1{,}0532 : 1 : 0{,}9649 = 95^0 25'$. Spaltbar ist dieses Mineral nach $\langle 100 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ und $\langle 10\bar{1} \rangle$.

$MgSiO_3 = [SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ wurde in vier Modifikationen: als monokliner Klino-Enstatit (Auslöschungsschiefen auf $(010) = 22^0$), als gewöhnlich rhombischer Enstatit, als monokliner und als rhombischer Amphibol dargestellt. In der Natur ist die Enstatit-Form meist rhombisch, hingegen finden sich sehr $MgSiO_3$-reiche Glieder in den monoklinen Enstatitaugiten der Diabase, Lamprophyre und Meteoriten.

Experimentelle Untersuchungen zeigen, daß das Silikat $[SiO_4 \cdot SiO_2]MgCa$ (= Diopsid) mit dem monoklinen Silikat $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ (Klino-Enstatit) eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet. Liquidus- und Soliduskurve besitzen ganz in der Nähe von $[SiO_4 \cdot SiO_2]MgCa$ ein kleines Minimum, im überwiegenden Teil muß der Kern zonarer Kristalle magnesiumreicher als die Hülle sein. Diese Beziehung findet man auch bei den natürlichen Enstatitaugiten, die jedoch gewöhnlich noch etwas Tonerde enthalten.

Die rhombischen Silikate $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ und $[SiO_4 \cdot SiO_2]Fe_2$ sind vermutlich ebenfalls in allen Verhältnissen mischbar. Sie bilden die sogenannte Enstatit-Bronzit-Hypersthenreihe (Orthaugite). Es werden die Glieder mit einem gewichtsprozentischen Eisenoxydulgehalt von weniger als 5% Enstatite, diejenigen mit einem Eisenoxydulgehalt von $5-15\%$ Bronzite und die mit einem entsprechenden Gehalt über 15% Hypersthene genannt. Die Gesetzmäßigkeiten innerhalb dieser Reihen sind außerordentlich einfach und übersichtlich.

Ledoux hat folgende topische Achsen berechnet:

	χ	ψ	ω
$MgSiO_3$	2,4506	2,3763	1,4002
$FeSiO_3$	2,5281	2,4590	1,4402

Die topischen Achsen vergrößern sich regelmäßig mit zunehmendem Eisengehalt. In optischer Hinsicht nimmt mit zunehmendem Eisengehalt, wie bei den Olivinen, Lichtbrechung und Doppelbrechung zu.

Ein Enstatit gibt beispielsweise

$n_\alpha = 1{,}665$, $n_\beta = 1{,}669$, $n_\gamma = 1{,}674$; $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}009$; $2V_\gamma = 70^0 (+)$

ein Hypersthen

$n_\alpha = 1{,}692$, $n_\beta = 1{,}702$, $n_\gamma = 1{,}705$; $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}013$; $2V_\gamma = 130^0 (-)$

(100) ist die optische Achsenebene (siehe S. 234).

Es ändert sich also auch hier der optische Charakter mit zunehmendem Eisengehalt. Einige von *Mrha* zusammengestellte Daten mögen dies für 2 V (bezogen auf n_γ als Mittellinie) dartun.

Tabelle 49

Mol.-% $MgSiO_3$	$2V_\gamma$	optischer Charakter
95,9	69° 42′	+
89,9	83° 34′	+
84	94° 18′	—
75,4	98° 14′	—
62,9	107°	—
47	128° 36′	—

Die Enstatite sind positiv, die Bronzite positiv oder negativ, die Hypersthene negativ. Nach Zusammenstellungen von *Weich* sind im Durchschnitt in syenitischen Gesteinen die rhombischen Pyroxene bedeutend $FeSiO_3$-reicher als in Dioriten, Gabbros oder gar Peridotiten.

Die topischen Parameter der an dreiwertigen Metallen freien monoklinen Glieder Diopsid $[SiO_4 \cdot SiO_2]MgCa$ und Hedenbergit $[SiO_4 \cdot SiO_2]FeCa$ sind nach *Ledoux*

	$\chi \cdot \sin\beta$[1]	ψ	ω
Diopsid	2,518971	2,397432	1,412388
Hedenbergit	2,599494	2,470183	1,436799

Nach ihm sind folgende morphotropische Beziehungen erkennbar. In der engeren Diopsid-Hedenbergitreihe vergrößern sich mit zunehmendem Fe-Gehalt alle topischen Achsen.

Zusatz von $[SiO_4 \cdot SiO_2]Ca_2$ vergrößert χ und ψ und verkleinert ω

„ „ $[SiO_4 \cdot AlO_2]AlCa$ vergrößert χ und ω und verkleinert ψ

„ „ $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ verkleinert χ, ψ und ω

[1]) $\chi \cdot \sin\beta$ entsprechend χ des rhombischen Achsenkreuzes.

Zusatz von $[SiO_4 \cdot AlO_2]AlMg$ vergrößert χ, ψ und ω
„ „ $[SiO_4 \cdot SiO_2]Al(Na,Li)$ verkleinert χ und ψ
„ „ $[SiO_4 \cdot SiO_2]FeNa$ ebenso; gleichzeitig wird β verändert.

In optischer Beziehung findet sich in den Mischkristallen von Diopsid und Hedenbergit wiederum Zunahme der Lichtbrechung mit steigendem Eisengehalt. Doch scheint sich nach den von *Wülfing* zusammengestellten Daten die Doppelbrechung nicht zu vergrößern.

	Mol.-%		Auslöschungsschiefe n_γ/c auf (010)	2 V	n_α	n_β	n_γ
	$[SiO_4 \cdot SiO_2]MgCa$	$[SiO_4 \cdot SiO_2]FeCa$					
Diopsid	91	9	39° 6½′	58° 43′	1,6710	1,6780	1,7000
Hedenbergit	37	63	44° 42′	60° 28′	1,6986	1,7057	1,7271
	10	90	47° 10′	59° 52′	1,7320	1,7366	1,7506

Durchwegs ist $\varrho > v$, während in den tonerdehaltigen Augiten meist $\varrho < v$ ist.

Die tonerdefreien oder doch tonerdearmen Mineralien dieser Reihen haben verschiedene Namen erhalten; neben Diopsid sind es die Salite, Baikalite, Malakolithe, Kokkolithe. Der Diallag zeigt eine schalige Absonderung nach (100). Auch Mn-haltige Mischkristalle (insbesondere der Hedenbergitgruppe) sind bekannt. Im Jeffersonit läßt sich analytisch außerdem Zn nachweisen.

Der gemeine gesteinsbildende (und basaltische) Augit enthält in wechselnden Mengen die Tonerdesilikate beigemischt. Nicht selten tritt etwas Ti an Stelle von Si, es sind das dann die sogenannten Titanaugite, die sich außer durch merklichen Pleochroismus auch durch anormale Interferenzfarben von den gewöhnlichen Augiten unterscheiden.

Die an Alkali mehr oder weniger reichen Augite werden Alkaliaugite genannt. Das fast reine Silikat $[SiO_4 \cdot SiO_2]FeNa$ tritt als Akmit bezw. Aegirin auf und ist im Gegensatz zu den übrigen Augiten optisch negativ. Der Habitus weicht etwas von dem der gewöhnlichen Augite ab, indem $\langle 10\bar{1} \rangle$ nicht selten fehlt und bei langprismatischer, schilfartiger Entwicklung steile Terminalflächen nicht selten sind.

Die Auslöschungsschiefe c/n_γ auf (010) ist sehr groß; n_α bildet jetzt mit c nur Winkel von 2—6°. In den Aegirinaugiten, den Mischkristallen zwischen gewöhnlichen Augiten und Aegirin, findet dieser Wechsel in der optischen Orientierung kontinuierlich statt. Fig. 498 zeigt die Auslöschungsschiefen auf (010) wichtiger Vertreter der Augitgruppe. Der Eintritt von dreiwertigem Eisen macht sich auch im Pleochroismus geltend, der jetzt bereits in dünnen Schnitten bemerkbar ist (braungelbgrüne oder grasgrüne Farbentöne). Die Lichtbrechung ist meist noch höher als die vom Hedenbergit.

Oft fast reines $[SiO_4 \cdot SiO_2]AlNa$ ist der Jadeit[1]), mit kaum erkennbarem Pleochroismus und relativ niedriger Lichtbrechung (mittlere nur 1,654), (optisch +). $[SiO_4 \cdot SiO_2]AlLi$ findet sich als Spodumen in augitähnlicher Form, $n_\alpha = 1{,}651$, $n_\beta = 1{,}669$, $n_\gamma = 1{,}677$, (optisch +).

Schließlich ist noch zu bemerken, daß in den bereits erwähnten alkaliarmen, aber $[SiO_4 \cdot SiO_2]$-$(Mg, Fe)_2$-reichen Enstatitaugiten nach *Wahl* mit Zunahme des letzteren Moleküles der Winkel der optischen Achsen kleiner und kleiner wird, bei bestimmten Prozentgehalten für bestimmte Farben gleich Null wird, um nachher in einer zur (010) senkrechten Ebene sich wieder zu öffnen. Für die anderen Augite bleibt (010) optische Achsenebene.

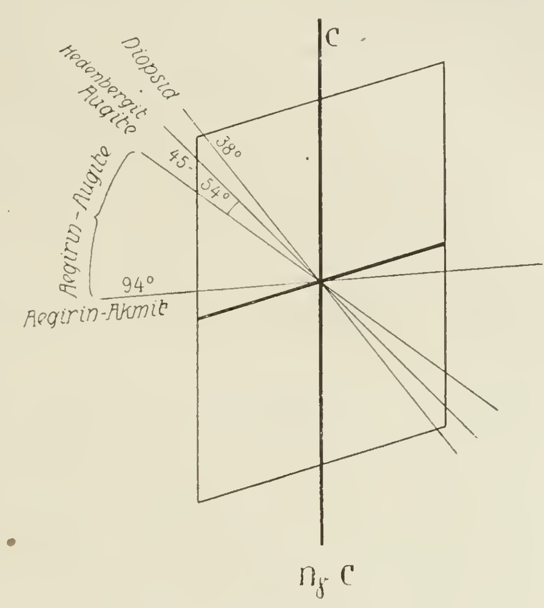


Fig. 498. Auslöschungsschiefe c/n_γ auf (010) von Augiten.

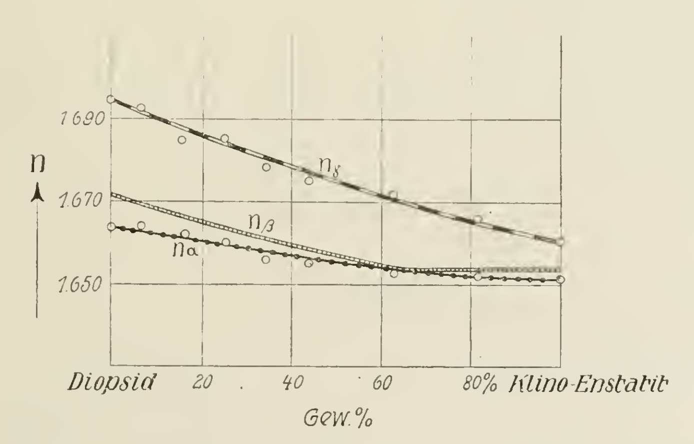


Fig. 499. Änderung der Brechungsindizes in der Mischkristallreihe Diopsid — Klino-Enstatit (nach *Bowen*, synthetisch).

[1]) Neuerdings ist als Begleiter des Krokydolithes von Golling auch Jadeitaegirin gefunden worden. Aegirinhedenbergit stammt von Madagaskar. Triklin ist der Sobralit von Södermanland in Schweden.

Die Untersuchungen synthetischer Art von *N. L. Bowen* betrafen die Reihe $[SiO_4 \cdot SiO_2]CaMg$ (künstlicher Diopsid) $\rightarrow$ $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ (künstlicher Klino-Enstatit). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 50 und den Figuren 499 und 500 zur Darstellung gebracht. Sie haben die

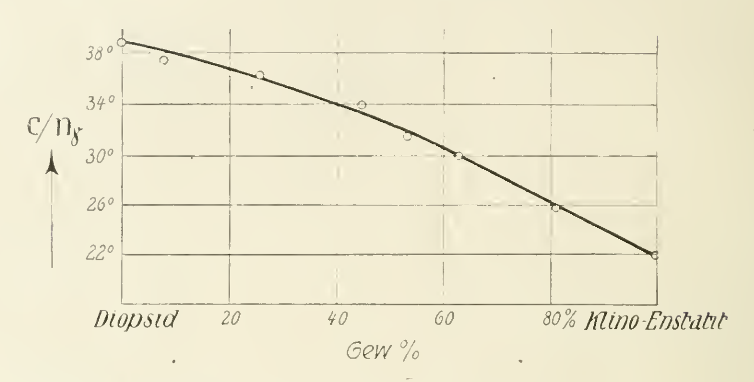


Fig. 500. Änderung der Auslöschungsschiefe c/n_γ auf (010) in der Reihe Diopsid — Klino-Enstatit (Enstatitaugite) (nach *Bowen*, synthetisch).

Beobachtungen *Wahls* an natürlichen Kristallen, die oft noch eisenreich sind und hie und da auch merkliche Menge Tonerde enthalten, bestätigt. *Wahl* gibt folgendes Schema, aus dem die Benennungen der alkalifreien Glieder der Pyroxengruppe hervorgehen.

Hedenbergit ——————— Diopsid

Basaltischer Augit

Hypersthenaugit Bronzitaugit Enstatitdiopsid

Hedenbergithypersthen Diopsidhypersthen Diopsidenstatit

Augitbronzit Augitenstatit

Klino-Hypersthen Klino-Bronzit Klino-Enstatit

$FeSiO_3$ ——— Hypersthen ——— Bronzit ——— Enstatit

Tabelle 50. Synthetische Reihe Klino-Enstatit — Diopsid-enstatit — Enstatitdiopsid — Diopsid (Nach *Bowen*)

Zusammensetzung Gewichtsprozente		n_α	n_γ	Auslöschungsschiefe n_γ/c auf (010)	2 V	Ebene der optischen Achsen
Diopsid	Klino-Enstatit					
100	—	1,664	1,694	38,5°	59°	‖ (010)
—	7,0	—	—	37,5°	—	
92	8	1,664	1,692	—	—	
84	16	1,662	1,684	—	—	↓
75	25	1,660	1,684	36°	56°	‖ (010)
65	35	1,655	1,678	—	47°	‖ (010)
56	44	1,655	1,675	34°	40°	‖ (010)
37	63	1,653	1,671	30°	sehr klein	‖ (010)
19	81	1,651	1,665	26°	20°	⊥ (010)
—	100	1,651	1,660	22°	53°	⊥ (010)

Schließlich seien die gewöhnlichen kristallographischen Konstanten für einige Haupttypen dieser komplizierten Gruppen zusammengestellt:

Enstatit	rhombisch	1,0308 : 1 : 0,5885	
Hypersthen	„	1,0295 : 1 : 0,5865	
Diopsid	monoklin	1,0921 : 1 : 0,5893	$\beta = 105^\circ 49'$
Hedenbergit	„	1,090 : 1 : 0,584	$\beta = 105^\circ 50'$
gewöhnlicher Augit	„	1,0955 : 1 : 0,5904	$\beta = 105^\circ 46'$
Akmit	„	1,0996 : 1 : 0,6012	$\beta = 106^\circ 49'$
Spodumen	„	1,1238 : 1 : 0,6234	$\beta = 110^\circ 22'$

Abweichend kristallisiert $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mn_2$ (Rhodonit), nämlich triklin mit $a:b:c = 1,0727:1:0,6210$; $\sphericalangle \alpha = 103^\circ 18'$, $\sphericalangle \beta = 108^\circ 44'$ $\sphericalangle \gamma = 81^\circ 39'$. Ihm würde der Babingtonit verwandt sein, dessen chemische Zusammensetzung noch nicht ganz fest steht. Er enthält Ca, Fe^{III} und kristallisiert ebenfalls triklin; $a:b:c = 1,0691:1:0,6308$; $\sphericalangle \alpha = 104^\circ 22'$; $\sphericalangle \beta = 108^\circ 31'$; $\sphericalangle \gamma = 83^\circ 34'$.

b) Hornblenden

In chemischer Beziehung entsprechen im großen und ganzen die Hornblenden den Augiten, so daß eine Dimorphie angenommen werden muß. Hingegen enthalten die Hornblenden häufig etwas H_2O, auch findet man in den Silikaten vom Typus $R^{II}SiO_3$ Ca und Mg meist nicht im Verhältnis 1 : 1, sondern 1 : 3. Es ist wahrscheinlich, daß die Hornblenden höher polymer sind als die Augite. Da unsere Formeln auf Seite 383 keine Konstitutionsformeln sind, sondern nur die Beziehungen zwischen den einzelnen Molekeln dartun sollen, können wir sie für Hornblende ebenfalls verwenden. Würden wir sie gegenüber jenen

dimer schreiben, so würde als Zentralgruppe am besten SiO_6 angenommen *(Jakob)*, beispielsweise[1]):

$\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right](Mg, Fe)_4$ (Kupfferit, Gedrit, Anthophyllit)

$\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right]Mg_3Ca$ = Tremolit, Grammatit; $\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right](Mg, Fe)_3Ca$ = Strahlstein oder Aktinolith

$\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ AlO_2 \end{matrix}\right]AlMg_2Ca$ bezw. $[SiO_6]Al_2(Mg,Ca)$ in Pargasit und gew. Hornblende

$\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right]Al_2Na_2$ bezw. $\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right]Fe_2Na_2$ in Glaukophan und Riebeckit

$\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right](Na_2, Fe)_4$ in Arfvedsonit.

Vielleicht sind das die richtigen Konstitutionsformeln für die Augite und sind die für die Hornblenden das Dreifache davon.

Gedrit, Anthophyllit sind der Enstatit-Hypersthenreihe entsprechend rhombisch (Orthamphibole), enthalten aber (Gedrit) oft schon etwas Tonerde. Auch hier schlägt (wenn auch im umgekehrten Sinne) der optisch positive Charakter in der Mischkristallreihe in den optisch negativen Charakter um. Die Lichtbrechung ist im allgemeinen etwas niedriger als bei den Augiten. Der Diopsid-Hedenbergitreihe entspricht die Reihe: Tremolit (farblos, ohne Pleochroismus) —→ Aktinolith (grün, pleochrotisch). Die optische Achsenebene ist wieder (010), der optische Charakter ist jedoch negativ und die Auslöschungsschiefe auf (010) von n_γ/c ist bedeutend kleiner als bei Augit. Mit steigendem Fe-Gehalt wird der Achsenwinkel mit n_α als Mittellinie kleiner, die Lichtbrechung nimmt zu, die Doppelbrechung jedoch ab. Im wenig pleochroitischen Pargasit ist die Verbindung $\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ AlO_2 \end{matrix}\right]AlMg_2Ca$ stark vertreten. Es scheint, daß durch ihr Hinzutreten die Auslöschungsschiefe c/n_γ auf (010) größer wird. Sie ist für Tremolit $15^0 5'$, für Aktinolith um 17^0, Pargasit bis 28^0.

In der gewöhnlichen grünen Hornblende herrschen grüne, in der basaltischen Hornblende braune Farbentöne vor. Vielleicht hängt dies

---

[1]) Der Cummingtonit ist kalkfreier monokliner Amphibol, er schließt sich dem Kupfferit (etwas Mg-reicher) an. Mn enthält der im übrigen ähnliche Dannemorit. Im ebenfalls monoklinen Richterit sind neben Mg, Ca noch Alkalien und Mn nachgewiesen worden. Der Holmquistit ist ein Li-Glaukophan. Glaukophanähnlich ist auch der Imerinit. Ein eisenreicher Alkaliamphibol mit $n_\alpha/c = 7^0 - 9^0$ ist der Bababudanit. Seine chemische Zusammensetzung entspricht etwa

$$\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right]\begin{matrix} Fe_2 \\ Na_2 \end{matrix} \cdot \left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right]FeMg_3.$$

Fig. 501. Auslöschungsschiefen von Hornblenden, deren Achsenebene (010) ist auf (010) • c/n_γ.

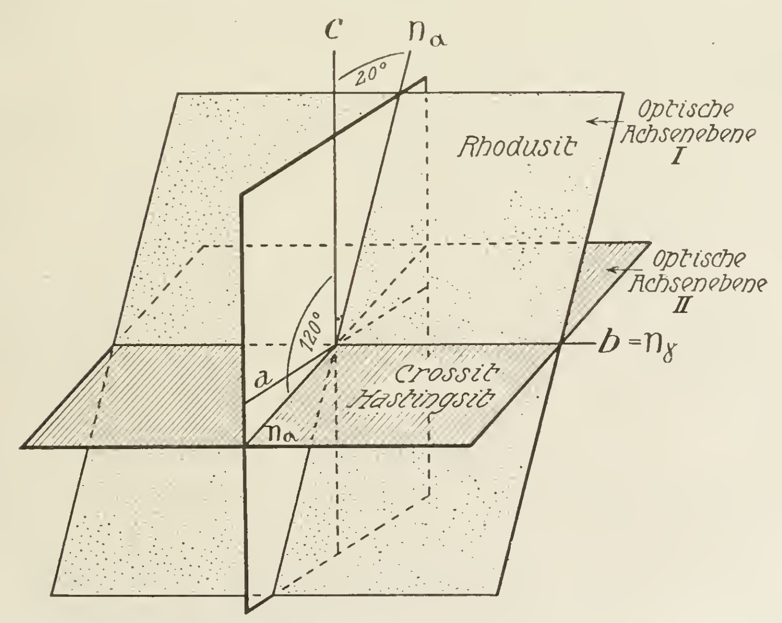


Fig. 502. Normalsymmetrische Hornblenden. (Die Achsenebenen sind eingezeichnet.)

mit dem Oxydationsgrad von Fe zusammen. Treten die Alkalialumosilikate ein, so kommt blau—blaugrün hinzu.

Gastaldit-Glaukophan-Riebeckit sind die Hornblenden mit vorwiegendem

$$\left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right] Na_2Al_2 \longrightarrow \left[SiO_6 \begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_2 \\ SiO_2 \end{matrix}\right] Na_2Fe^{III}_2.$$

Gastaldit und Glaukophan besitzen eine kleine Auslöschungsschiefe $c:n_\gamma$, Riebeckit (dem Akmit analog zusammengesetzt) kommt ein kleiner Wert $c:n_\alpha$ zu. Während sonst die optische Achsenebene durchwegs (010) ist, gibt es in dieser Reihe wohl Glieder mit einer Achsenebene, die auf der Symmetrieebene senkrecht steht (normalsymmetrische Achsenlage). (Siehe Fig. 502.)

Die Alkaliferrihornblenden sind noch wenig untersucht.

Barkevikit, Kaersutit, Katophorit, besonders aber Hastingsit, Osannit, Crossit entsprechen etwa den Aegirinaugiten, Krokydolith und Arfvedsonit sind sehr eisenreich.

Über die Auslöschungsschiefen c gegenüber orientieren die Fig. 501 und 502.

Aenigmatit und Cossyrit sind fast tonerde- und ferrifreie, triklin kristallisierende Natronhornblenden mit großem Gehalt an zweiwertigem Eisen. Besonders die ersteren sind oft sehr titanreich. Die Farbe dünner Schnitte ist wie in Katophorit und Barkevikit bräunlich bis bräunlichrot, der Pleochroismus stark. Der Rhönit ist natronärmer.

Über die kristallographischen Konstanten gibt folgende Zusammenstellung (nach *Becke*) Auskunft:

Anthophyllit	rhombisch	0,521 : 1 : —	
Gedrit	„	0,523 : 1 : 0,217	
Tremolit	monoklin	0,5418 : 1 : 0,2886	β = 105° 11′
Gemeine Hornblende	„	0,53 : 1 : 0,29	β um 105°
Glaukophan	„	0,53 : 1 : 0,29	β um 105°
Riebeckit		0,5475 : 1 : 0,2925	β = 103° 50′
Arfvedsonit		0,5496 : 1 : 0,2975	β = 104° 15′

Sowohl die monoklinen Augite als auch die monoklinen Hornblenden lassen sich auf ein pseudorhombisches Achsenkreuz beziehen. Man muß bei monoklinen Augiten $(10\bar{1})$ zu $(\bar{1}02)$, bei den Hornblenden $(\bar{1}01)$ zu $(\bar{1}02)$ machen. Wird bei den Hornblenden gleichzeitig noch (110) zu (210), so resultieren neue kristallographische Konstanten, wie:

Bronzit	a′ : b′ : c′ = 1,0308 : 1 : 0,5885	β = 90°
Gewöhnlicher Augit	1,0585 : 1 : 0,5942	β = 89° 38′
Gewöhnliche Hornblende	1,0581 : 1 : 0,5926	β = 89° 25′
Anthophyllit	1,044 : 1 : ?	β = 90°

Das zeigt, daß in beiden Mineralgruppen die Existenz der gleichen Atomkomplexe zu ähnlichen Dimensionsverhältnissen in den Bauplänen führt *(Tschermak, Becke).*

13. Zoisit-Epidotreihe

Die Zoisite $[SiO_4]_3 \begin{matrix} Al_2 \\ AlOH \\ Ca_2 \end{matrix}$ mit geringem Fe-Gehalt treten in rhombischer und monokliner Form auf. In den schwach doppelbrechenden rhombischen Zoisiten[1]) ist (100) Achsenebene, ein geringer Ersatz von Al durch Fe ändert die Lage der Achsenebene zu (010).

Die monoklinen (Klino-) Zoisite bilden mit Epidot eine kontinuierliche Mischkristallreihe.

$$[SiO_4]_3 \begin{matrix} Al_2 \\ AlOH \\ Ca_2 \end{matrix} \longrightarrow [SiO_4]_3 \begin{matrix} Al_2 \\ FeOH \\ Ca_2 \end{matrix}$$

Reiner Eisenepidot $[SiO_4]_3 \begin{matrix} Fe_2 \\ FeOH \\ Ca_2 \end{matrix}$ ist nicht bekannt.

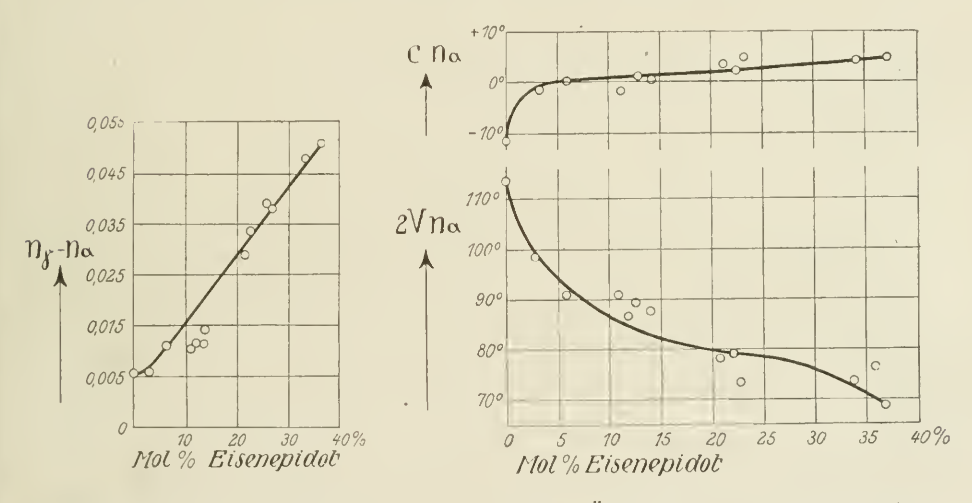


Fig. 503. Änderung der Doppelbrechung in der Reihe Klinozoisit-Pistazit (nach *Goldschlag*).

Fig. 504. Änderung von $2V\,n_\alpha$ und c/n_α auf (100) in der Reihe Klinozoisit-Pistazit (nach *Goldschlag*).

Die intensive Änderung der optischen Eigenschaften geht aus der Tabelle 51, Seite 394 (nach *Goldschlag*) und den Figuren 503 und 504 hervor.

Piemontit ist ein Manganepidot; ein Teil des Fe und Al ist durch Mn ersetzt. Thulit ist Mn-haltiger Zoisit.

Im Orthit scheint oft teilweise Ca durch Fe ersetzt zu sein, außerdem treten als dreiwertige Elemente seltene Erden auf.

---

[1]) Nach der hier und auf Seite 234 gewählten Aufstellung sind die rhombischen und monoklinen Glieder der Gruppe häufig nach der b-Achse stengelig entwickelt. (Siehe auch Seite 116.)

Tabelle 51. Optisches Verhalten der Reihe Klinozoisit-Epidot-Pistazit

	Mol.-% Eisenepidot	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$	$2V_\alpha$	opt. Charakter	Auslöschungstiefe c/n_α
Klinozoisit	0 %	1,7136	1,7172	1,7188	0,0052	113° 47′	+	— 12° 17′
	3 %	1,7176	1,7195	1,7232	0,0056	98° 20′	+	— 2°
	6 %	1,7238	1,7291	1,7343	0,0105	90° 44′	+	0°
	11 %	1,714	1,716	1,724	0,010	90° 32′	+	? — 2° 9′
Epidot	12 %	1,7095	1,7146	1,7201	0,0106	86° 29′	—	—
	13 %	1,714	1,7196	1,725	0,0110	89° 35′	—	1°
	14 %	1,720	1,7244	1,7344	0,0144	87° 46′	—	0°
	22 %	1,7217	1,7422	1,7500	0,0286	80° 15′	—	2° 5′
	23 %	—	1,7532	—	0,033	73° 39′	—	—
	26 %	—	1,7568	—	0,0386	—	—	4° 29′
Pistazit	27 %	1,7336	1,7593	1,7710	0,0374	—	—	—
	34 %	1,7262	1,7569	1,7737	0,0475	73° 6′	—	4° 28′
	37 %	1,7291	1,7634	1,7796	0,0505	68° 53′	—	4° 53′

14. Die Glimmer- und Chloritgruppe

Sind in den bis jetzt besprochenen isomorphen Reihen die Endglieder der Mischungsreihen noch einigermaßen rekonstruierbar, so ist dies für andere in der Natur häufige Mineralien nur angenähert möglich. Sie sind Mischkristalle von so komplexer Zusammensetzung und Variabilität, daß die Sonderung in Einzelbestandteile auf sehr verschiedenartige Weise vorgenommen werden kann. Dazu gehören, wenigstens zum Teil, die Glimmer- und Chloritmineralien, die selbst wieder miteinander morphologisch verwandt sind, da beide monoklin pseudorhomboedrisch kristallisieren mit ausgezeichneter Spaltbarkeit und blätteriger Ausbildung nach (001). (Siehe Kristallbilder auf Seite 116.)

Muskowit kommt im allgemeinen die Zusammensetzung $[SiO_4]_3{}^{Al_3}_{KH_2}$ zu. Sie entspricht der des Phakellites (Kalinephelin), jedoch sind etwa zwei Drittel des K durch H ersetzt. Übrigens ist das Verhältnis zwischen K und H etwas variabel.

Der Muskowit ist farblos oder blaß gefärbt und besitzt die Brechungsindizes 1,5609, 1,5941 und 1,5997. Die erste negative Mittellinie steht fast senkrecht auf der Basis. Der Achsenwinkel ist variabel. Die Achsenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene (Glimmer I. Art).

In der feinschuppigen Ausbildung heißt das Mineral Sericit.

Es gibt nun aber eine Reihe farbloser Glimmer mit höherem SiO_2-Gehalt, sie enthalten wahrscheinlich in isomorpher Beimengung $[SiO_4 \cdot SiO_2]_3{}^{Al_3}_{KH_2}$ und heißen Phengite.

Durch geringen Ersatz des Al durch Cr entstehen Fuchsite und Chromglimmer. Sie sind grün gefärbt. Paragonit enthält Na an Stelle von K. Der Lepidolith ist ein Phengit mit teilweisem Ersatz von K durch Li und von O durch F_2. Die Lichtbrechung ist wenig von der des Muskowits verschieden. Ähnlich sind Zinnwaldit, Polylithionit und Irvingit. Die Biotite enthalten Mg, Fe^{II} und Fe^{III}. Sie sind dunkel gefärbt und stark pleochroitisch. Der Achsenwinkel der negativen Mineralien ist oft so klein, daß sie optisch einachsig erscheinen. Die Achsenebene liegt meist in der Symmetrieebene (Glimmer II. Art). Im Anomit hat sie jedoch gleiche Lage wie in den Muskowiten. Manche Biotite entsprechen ungefähr einer Formel

$$[SiO_4]_3 {}^{(Al,Fe)_3}_{KH_2} \cdot [SiO_4]_3 (Mg,Fe)_6.$$

Die Lichtbrechung ist ähnlich der von Muskowit. $n_\gamma - n_\alpha$ ist für beide Reihen groß: 0,033 bis 0,085.

Man unterscheidet nach Pleochroismus, Eisengehalt usw. verschiedene Varietäten wie Meroxen, Lepidomelan, Anomit. Der Phlogopit ist wie der Phengit kieselsäurereicher als die gewöhnlichen Biotite, er enthält fast ausschließlich Mg und wenig Fe, die Farbe ist infolgedessen blasser. Ti scheint bei hohen Temperaturen Si teilweise ersetzen zu können. Doch findet bei der Abkühlung nicht selten Entmischung statt. Es scheiden sich dann in zierlichen Verwachsungen Rutilnadeln aus (Sagenitgewebe).

Noch komplizierter ist die Mischkristallbildung der alkalifreien grünen Chlorite. Immerhin scheinen zwei Endglieder einer Reihe bekannt zu sein, das Serpentinmolekül und das von *Tschermak* Amesit genannte Molekül.

Das Serpentinmolekül läßt sich schreiben $[SiO_6 \cdot SiO_2] {}^{Mg_3}_{H_2} H_2O$, das Amesitmolekül würde in Analogie dazu geschrieben werden können $[SiO_6 \cdot AlO_2] {}^{AlMg_2}_{H_2} H_2O$. Die Mischbarkeit ist demgemäß in dieser Reihe als Atomersatz deutbar. Bezeichnet man mit Sp das Serpentin-, mit At das Amesitmolekül, so ist die Benennung der Einzelglieder etwa die folgende:

Sp_3At_2	bis	$SpAt$	Pennin
$SpAt$	„	Sp_2At_3	Klinochlor
Sp_2At_3	„	Sp_3At_7	Prochlorit
Sp_3At_7	„	$SpAt_4$	Korundophilit
$SpAt_4$	„	At	Amesit.

Überall ist Mg durch Fe^{II}, Al durch Fe^{III} bis zu einem gewissen Grad ersetzbar. Cr tritt im pfirsichblütenroten bis bläulichen Kämmererit an Stelle von Tonerde auf.

Der blättrige Serpentin (Antigorit) ist optisch negativ, der Pennin ist optisch positiv oder negativ, alle übrigen Glieder sind optisch positiv.

Die Lichtbrechung ist bei Antigorit am niedrigsten, $n_\beta = 1{,}570$. Sie steigt mit zunehmendem Gehalt an Amesitsubstanz und ist für Klinochlor etwa $n_\beta = 1{,}588$. Die Doppelbrechung ist klein. Anomale Interferenzfarben sind häufig.

Durch diese Mischungsverhältnisse läßt sich jedoch die Variabilität in der Zusammensetzung der Chlorite noch nicht völlig erklären. Man kann den so definierten Orthochloriten eine Reihe von Leptochloriten gegenüberstellen, deren Grundsubstanzen noch unbekannt sind (Chamosit, Delessit, Cronstedtit, Stilpnomelan usw.).

Ca-haltig ist der Griffithit.

15. Die Turmaline

Nach *Jakob* sind die Turmaline nach der allgemeinen Formel

$$4\,[(SiO_4)_3\,R^I_9] \cdot 1\,[(B_2O_5)_3\,Al_4]$$

gebaut, wobei R^I_9 durch die verschiedensten ein-, zwei- und dreiwertigen Metalle und auch durch H ersetzt werden kann.

Konstitutionell wären nach dem gleichen Autor die Formeln zu schreiben:

$$4\left[Al\begin{pmatrix}O & & O\\ & Si & \\ O & & O\end{pmatrix}_3 R^I_9\right] \cdot 1\left[Al\begin{pmatrix}O\,B\,O\\ O\\ O\,B\,O\end{pmatrix}_3\right]Al_3.$$

Nach *Wülfing*, *Reiner* und *Becht* würden die magnesiumreichen Turmaline im besonderen als Mischungen folgender drei Moleküle dargestellt werden können:

$$4\,[Al(SiO_4)_3]^{Al^{1/2}}_{Mg_3H^{3/2}} \cdot [Al(B_2O_5)_3]\,Al_3 \quad \text{Molekül I}$$

$$4\,[Al(SiO_4)_3]^{Al_2}_{Na\,H_2} \cdot [Al(B_2O_5)_3]\,Al_3 \quad \text{Molekül II}$$

$$4\,[Al(SiO_4)_3]^{Al}_{Fe_2H_2} \cdot [Al(B_2O_5)]\,Al_3 \quad \text{Molekül III}$$

Außerdem tritt Li an Stelle von Na, Mn an Stelle von Fe, F ist nicht selten in merklichen Mengen vorhanden. Die Turmaline kristallisieren rhomboedrisch (trigonal) hemimorph (siehe Fig. 232 auf S. 120), und das Achsenverhältnis ist trotz der Variabilität in der chemischen Zusammensetzung bemerkenswert konstant um 1 : 0,45. Mannigfaltig ist die Farbenvarietät. Farblose, gelbe, rote, blaßgrüne Turmaline sind besonders reich an Molekül II (Achroit). Mn färbt die Turmaline rot (Rubellit). Grüne, blaue, braune durchsichtige Edelturmaline zeigen bereits erhebliche Beimischung von I und III. Die Dravite sind magnesiareich und braun gefärbt. Besitzt das Molekül III eine gewisse Vorherrschaft, so ist die Farbe pechschwarz (gemeiner Turmalin oder Schörl).

Die Lichtbrechung und Doppelbrechung wächst mit steigendem Fe-Gehalt, wie folgende Tabelle nach *Becht* zeigt.

Tabelle 52. Mg-Turmaline

Molekulare Zusammensetzung			Fundort	ε_D	ω_D	$\omega_D - \varepsilon_D$
Mol. II	Mol. III	Mol. I				
20	3	77	Ceylon, hell	1,6167 1,6214	1,6367 1,6409	0,0200 0,0195
20	4	76	Hamburg	1,6182	1,6384	0,0202
26	2	72	Dekalb P.	1,6138	1,6331	0,0193
25	3	72	Dekalb R.			
28	2	70	Gouverneur	1,6160	1,6368	0,0208
26	5	69	Ceylon, mittel	—	1,6443	—
28	6	66	Macomb	1,6143	1,6348	0,0205
47	4	49	Dobrowa	1,6130	1,6355	0,0225
43	16	41	Posten Sonjo A	1,6198	1,6455	0,0257
23	22	55	Ceylon, dunkel	1,6414	1,6759	0,0345

16. Die Zeolithe

Die interessantesten Beziehungen zwischen Chemismus und Kristallgestalt beziehungsweise physikalischem Verhalten findet man bei den Zeolithen.

Zunächst zeigen Zeolithe mit ganz verschiedenem SiO_2-Gehalt fast genau gleiche Kristallgestalt, während umgekehrt bei sehr ähnlichem Chemismus die Strukturen verschieden sein können. In der Tabelle auf Seite 315 sind die einzelnen Reihen der Gruppen bereits hervorgehoben, es soll hier nur die monokline Phillipsitreihe als typisch isomorphe Reihe erwähnt werden:

Wellsit	$a:b:c = 0{,}768 \quad : 1 : 1{,}245$,	$\beta = 126^0\,33'$
Phillipsit	$a:b:c = 0{,}70949 : 1 : 1{,}2563$,	$\beta = 124^0\,23'$
Harmotom	$a:b:c = 0{,}70315 : 1 : 1{,}2310$,	$\beta = 124^0\,50'$
Desmin	$a:b:c = 0{,}76227 : 1 : 1{,}1940$,	$\beta = 129^0\,10'$

Die morphologische Ähnlichkeit dieser (verschiedenen Silifizierungsstufen angehörenden) Zeolithe erstreckt sich auch auf die Zwillingsbildung (siehe Fig. 282). In manchen Zeolithen scheint Na_2 Ca zu ersetzen, eine Isomorphie, die sonst nicht häufig ist (in den Plagioklasen tritt 1 Na an Stelle von 1 Ca). Von besonderem Interesse ist aber das Verhalten des Wassers in den zeolithischen Silikaten. Der Gehalt an H_2O ist von der Temperatur und der Tension des Wasserdampfes abhängig. *Mallard*, *Klein*, *Friedel*, *Rinne*, *Tammann*, *Zambonini*, *Grandjean*, *Weigel* haben in dieser Hinsicht Versuche angestellt.

Erhitzt man unter gewöhnlichem Druck die Zeolithe, so muß schon infolge der Temperaturerhöhung das optische Verhalten sich ändern. Gleichzeitig wird aber H_2O abgegeben, so daß die Änderungen weit intensiver als bei anderen Mineralien sind. Nicht selten tritt ein mehr-

facher Wechsel in der Lage der Ebene der optischen Achsen auf. So verhält sich beispielsweise nach *Rinne* der monokline Heulandit beim Erhitzen und Entwässern, wie es die Fig. 505 zeigt. Für bestimmtes λ wird er mehrfach optisch einachsig, und die Achsenebene ist bald senkrecht, bald parallel der Symmetrieebene. Gleichzeitig ändert sich

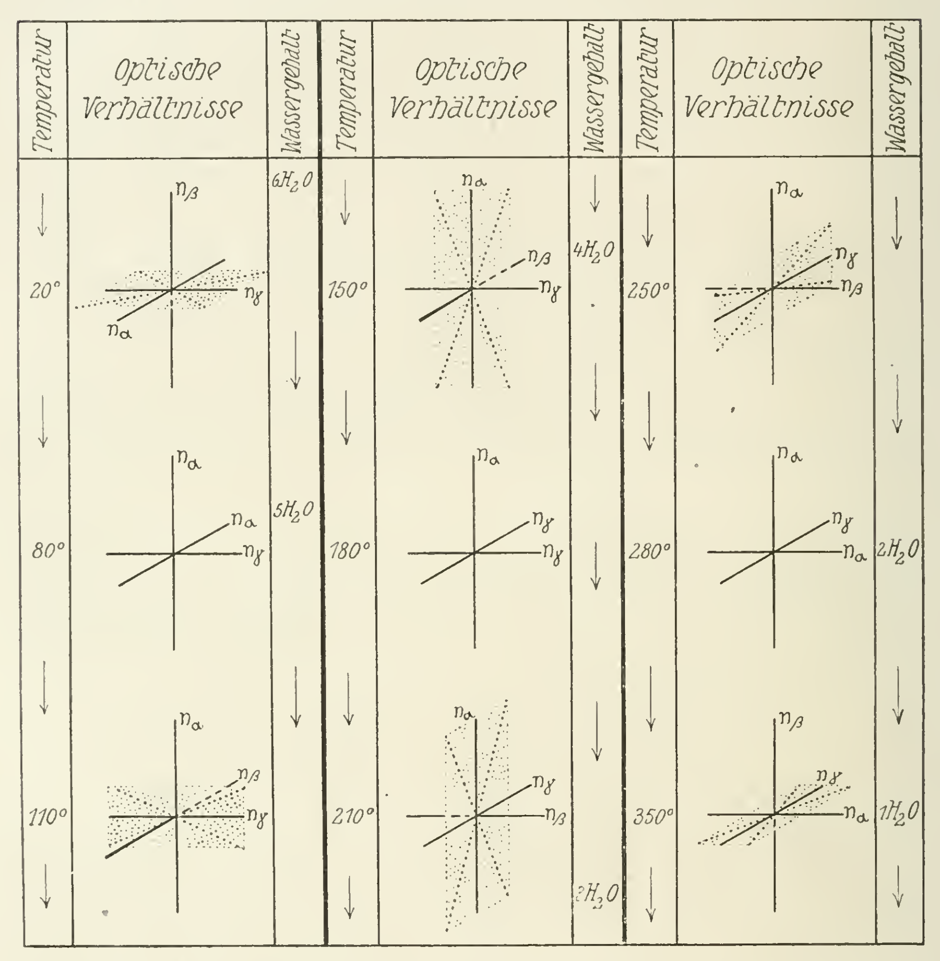


Fig. 505. Änderung des optischen Charakters von Heulandit beim Entwässern (nach *Rinne*). Die punktierten Ebenen sind die optischen Achsenebenen, die gestrichelten Linien die optischen Achsen.

auch die Lage der dispersionsfähigen Achsen der Indikatrix. Entwässerter Zeolith vermag H_2O wieder aufzunehmen. Aber nicht nur das; *Grandjean* hat gezeigt, daß an Stelle von H_2O ganz anders zusammengesetzte Dämpfe, beispielsweise Ammoniak, Jod, Brom, Quecksilberchlorid usw. gebunden werden können, wobei jeweilen die optischen Eigenschaften ganz bestimmte Änderungen erfahren. Es finden sich

somit in dieser Mineralgruppe Eigenschaften vereinigt, die anderen Mineralien fast völlig fehlen. Ein Studium der strukturellen Verhältnisse der Zeolithe wird manche ungeahnten Einblicke in die Chemie des festen kristallisierten Zustandes gewähren.

C. Zusammenfassung

Zur Ableitung allgemeiner Regeln hinsichtlich eines möglichen Ersatzes von Elementen einer Verbindung durch andere ohne wesentliche Änderung der Kristallstruktur genügt die Betrachtung der Mineralien nicht. Es handelt sich um eine Beziehung zwischen Kristallstruktur und Chemismus, deren Erforschung vor der Zufälligkeit, ob die Verbindung als Mineral auftritt, nicht Halt machen darf. Immerhin haben wir durch die Betrachtung einer ganzen Anzahl isomorpher Mineralreihen so viele Tatsachen gesammelt, daß eine auf breiterer Basis gewonnene Zusammenfassung verständlich wird.

Untersuchen wir zunächst die engere Verwandtschaft, die sich meistens nicht nur in ganz analoger Kristallstruktur der Einzelverbindungen, sondern auch in der Bildung von Mischkristallen zu erkennen gibt. Es dürfen dann, wie das erste Beispiel zeigte, vor allem auch in den Dimensionsverhältnissen der Massenteilchenanordnungen keine erheblichen Unterschiede vorhanden sein. Es werden also die einander isomorphen Elemente in irgendeiner Beziehung verwandt sein müssen. Die chemische Verwandtschaft der Elemente findet ihren Ausdruck im sogenannten periodischen System. Es ist in der heute üblichen Form in Tabelle 53 auf Seite 400 dargestellt. Die unter den chemischen Symbolen stehenden Zahlen bedeuten das Atomgewicht, die vor dem Symbol befindlichen Werte sind die Ordnungszahlen, die nach den neueren Vorstellungen direkt die Zahl der im Atom vorhandenen negativen Elektronen angeben.

Die Vertikalkolonnen enthalten Elemente mit ähnlicher Valenzbetätigung, das heißt Elemente, die Verbindungen von gleichem Formeltypus liefern können. In fast allen Reihen machen wir die Beobachtung, daß die ersten Glieder einer Elementenperiode Verbindungen geben, deren Kristallstrukturen am meisten von denen der übrigen Glieder abweichen.

Li- und Na-Verbindungen sind beispielsweise in einfachen Verbindungen trotz ihres gleichen Strukturtypus meist wenig mischbar. Auch K- und Na-Verbindungen von einfachem Typus zeigen bei tiefen Temperaturen häufig Mischungslücken. Hingegen besitzen die K-, Rb-, Cs-Verbindungen durchwegs sehr ähnliche Strukturdimensionen. Wenn wir trotzdem in der Natur keine kontinuierlichen Mischkristallreihen finden, beruht dies nur auf dem Mangel an Rb- und Cs-Lösungen. Es ist dies ein typisches Beispiel dafür, daß man aus statistischen Untersuchungen, ohne experimentelle Daten, nur mit größter Vorsicht auf Mischbarkeit bezw. Nichtmischbarkeit schließen

Tabelle 53. Periodisches System der Elemente mit Ordnungszahlen (fett) und Atomgewichten (nach K. Fajans).

I a	I b	II a	II b	III a	III b	IV a	IV b	V a	V b	VI a	VI b	VII a	VII b	VIII			0
1 H 1,008																	**2** He 4,00
3 Li 6,94		**4** Be 9,1		**5** B 11,0			**6** C 12,00		**7** N 14,01		**8** O 16,00		**9** F 19,0				**10** Ne 20,2
11 Na 23,00		**12** Mg 24,32		**13** Al 27,1			**14** Si 28,3		**15** P 31,04		**16** S 32,06		**17** Cl 35,46				**18** A 39,88
19 K 39,10		**20** Ca 40,07		**21** Sc 45,1		**22** Ti 48,1		**23** V 51,0		**24** Cr 52,0		**25** Mn 54,93		**26** Fe 55,84	**27** Co 58,97	**28** Ni 58,68	
	29 Cu 63,57		**30** Zn 65,37		**31** Ga 69,9		**32** Ge 72,5		**33** As 74,96		**34** Se 79,2		**35** Br 79,92				**36** Kr 82,92
37 Rb 85,45		**38** Sr 87,63		**39** Y 88,7		**40** Zr 90,6		**41** Nb 93,5		**42** Mo 96,0		**43** —		**44** Ru 101,7	**45** Rh 102,9	**46** Pd 106,7	
	47 Ag 107,88		**48** Cd 112,4		**49** Jn 114,8		**50** Sn 118,7		**51** Sb 120,2		**52** Te 127,5		**53** J 126,92				**54** X 130,2
55 Cs 132,81		**56** Ba 137,37		**57** La 139,0		**58** Ce 140,25		**59** Pr 140,9	**60** Nd 144,3	**61** —	**62** Sm 150,4	**63** Eu 152,0	**64** Gd 157,3		**65** Tb 159,2	**66** Dy 162,5	
67 Ho 163,5	**68** Er 167,7	**69** Tu I 168,5		**70** Yb 173,5	**71** Lu 175,0	**72** Tu II		**73** Ta 181,5		**74** W 184,0		**75** —		**76** Os 190,9	**77** Jr 193,1	**78** Pt 195,2	
	79 Au 197,2		**80** Hg 200,6		**81** Tl 204,0		**82** Pb 207,20		**83** Bi 208,0		**84** Po (210,0)		**85** —				**86** Em (222,0)
87 —		**88** Ra 226,0		**89** Ac (227)		**90** Th 232,15		**91** Pa (230)		**92** U 238,2							

darf. Die kristallographischen Konstanten der (NH_4)-Verbindungen stehen oft zwischen denen der Rb- und Cs-Salze.

Cu, Ag, Au vikariieren hie und da; für sich als Elemente kristallisiert, zeigen sie gleiche Kristallstruktur (kubisch; flächenzentrierte Würfelgitter). Cu_2 und Ag_2, besonders aber Cu_2 können Pb ersetzen.

In der II. Reihe sind Ca-, Sr-, Ba-Salze häufig nahe verwandt, doch weichen die kristallographischen Konstanten der Ca-Verbindungen nicht selten erheblich von denen der Sr-, Ba-Verbindungen ab, währenddem Pb-Salze meist eng mit Strontiumverbindungen verwandt sind. Mg kann mit Ca, Mn, Fe, Ni, Co, Zn, Cd in Verbindungen streng isomorph sein. Währenddem aber die Isomorphie hinsichtlich Mg, Fe, Mn, oft auch Ni, Co, Zn eine durchgehende Erscheinung ist, sind die entsprechenden Ca-Verbindungen auch hier nicht selten erheblich abweichend gebaut. Be, Mg, Zn geben hie und da vergleichbare Kristalltypen.

Dreiwertiges Fe^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, auch etwa Ti^{III} können in sehr vielen Fällen Al der III. Reihe ersetzen. Auch die dreiwertigen seltenen Erden vikariieren miteinander. B-Verbindungen zeigen im allgemeinen wenig Analogie mit anderen Substanzen. In sehr vielen natürlichen Silikaten ist ein kleiner Teil von Si durch Ti oder Zr, eventuell auch Sn ersetzt — alles Elemente der IV. Reihe. C geht wiederum mehr für sich. Die Phosphate, Arsenate, Vanadate sind nahe verwandt. As, Sb, Bi, auch P sind in Oxyden und Sulfiden streng isomorph. Die Nitrate $R^{I}NO_3$ sind strukturell nahe mit Karbonaten $R^{II}CO_3$ verwandt. In manchen komplizierten Verbindungen wird O entweder durch F_2 oder OH durch F vertreten. Sulfate, Chromate, Wolframate, Molybdate weisen enge Beziehungen zueinander auf. S, Se, Te, oder S, As, Sb vikariieren in einfachen Verbindungen.

Chloride, Bromide und Jodide sind häufig gut mischbar, weniger gilt dies für Fluoride.

In komplizierten Verbindungen erscheint die Ersatzmöglichkeit einzelner Elemente durch andere mehr ein rein geometrisches Problem zu sein. Gestatten die Verbindungen eine ähnliche Atomanordnung, so lassen sich da, wo ein größerer Komplex gleich bleibt, auch chemisch ganz fernstehende Elemente wechselseitig vertreten. Einzelne Spezialbeziehungen sind immerhin bei Silikaten recht häufig. Si kann durch Al ersetzt werden, Ca durch Na, Mg durch Al oder Fe^{III}. Es ist bemerkenswert, daß Mg, Al, Si ähnliche Atomgewichte besitzen.

Schließlich findet man bei komplizierten Molekularverbindungen auch sogenannten Massenisomorphismus. Ganz verschieden gebaute Gruppen sind von ähnlicher struktureller Wirkung, wenn nur ein genügend großer Hauptkomplex gleich oder nahezu gleich bleibt (siehe Skapolithe, Apatite, Hauyn-Nosean-Cancrinit usw.).

Selbst die kristallographischen Konstanten einfacher, chemisch ganz verschiedenartiger Verbindungen entsprechen sich oft, wenn ein ähnlicher Bautypus aus rein geometrischen Gründen angenommen werden darf. Es wird darauf im allgemeinen Abschnitt Chemismus und Kristallstruktur zurückzukommen sein. Die Erscheinung ist, wie Seite 370 bemerkt, von *Rinne* Isotypie genannt worden.

Die morphotropischen Effekte beim Atomersatz folgen deutlich bestimmten Regeln. Die Massenteilchenabstände nehmen meistens mit

steigendem Atomgewicht der sich ersetzenden Bestandteile zu, jedoch offenbar nur bis zu bestimmten Zahlenwerten. (Siehe die Ausnahmen Pb, Cs usw.) In optischer Beziehung sind die erkennbaren Regelmäßigkeiten ebenfalls bereits beim Vergleich der einfachen Substanzen erkennbar. Man bezeichnet die Größe $\mathfrak{R} = \frac{n-1}{s}$ als spezifisches Brechungsvermögen oder Refraktionskonstante einer Substanz (n = mittlerer Brechungsindex, s = spezifisches Gewicht).

Für Elemente berechnet man daraus die Atomrefraktion r, wobei $\mathfrak{R} A = r$ ist (A = Atomgewicht).

Die Molekularrefraktionen der Verbindungen sind $r = \mathfrak{R} M$ (M = Molekulargewicht).

Man hat nun versucht, aus den Atomrefraktionen die Molekularrefraktionen der Verbindungen abzuleiten unter der einfachen Annahme, daß die Molekularrefraktion eines Körpers gleich der Summe der Produkte aus Atomrefraktionen und Atomzahlen sei.

Da die kristallographischen Konstanten der Elemente oft nur ungenügend bekannt sind, hat man auch umgekehrt aus den Molekularrefraktionen von Verbindungen die der Elemente, dieser Annahme gemäß, rückberechnet und tatsächlich in manchen Fällen untereinander Übereinstimmung gefunden. Doch hat sich gezeigt, daß auch die Art der Bindung, die Wertigkeit und die Struktur von Einfluß sind.

Gladstone gibt folgende berechnete Atomrefraktionen an (nach *Beckenkamp*).

Tabelle 54. Atomrefraktionen für $\lambda = 7600 \cdot 10^{-8}$ cm

Li 3,8	Be 5,7	B 4,0	—	—	—	—	—
Na 4,8	Mg 7,0	Al 8,4	Si 7,5	—	—	—	—
K 8,1	Ca 10,4	—	Ti 25,5	—	—	—	Fe 12,0 bezw. 20,1
Cu 11,6	Zn 10,2	—	—	—	—	—	Co 10,8
Rb 14,0	Sr 13,6	—	Zr 22,3	As 15,4	Cr 15,9 bezw. 23,0	Mn 12,2 bezw. 26,2	Ni 10,4
Ag 13,5	Cd 13,6	—	Sn 27,0	Sb 24,5	—	—	Rh 24,2
Cs 13,7	Ba 15,8	—	Ce 13,6	—	—	—	Pd 22,2
Au 24,0	Hg 21,3	Tl 21,6	Pb 24,8	Bi 39,2	—	—	Pt 26,0

Eine Betrachtung dieser Tabelle läßt immerhin schon manche Regeln verstehen, wie:

1. Die Steigerung der Brechungsindizes beim Ersatz von Ca und Mg durch Fe.
2. Die hohe Lichtbrechung, die Ti- und Zr- und Sn-Verbindungen meist zukommt.
3. Die Tatsache, daß Alkalialumosilikate keine hohe Lichtbrechung aufweisen. H würde eine sehr niedrige Atomrefraktion besitzen. Wasserhaltige Verbindungen sind daher meist wenig lichtbrechend.

Die Stärke der Doppelbrechung anisotroper Kristalle nimmt häufig mit der Stärke der Lichtbrechung zu, doch ist dies durchaus nicht ausnahmslos der Fall.

4. Allgemeines über chemische Zusammensetzung, Molekularkonstitution und Kristallstruktur

Bereits in den Abschnitten über Isomorphismus und Polymorphismus sind Beziehungen zwischen Chemismus und Kristallstruktur erläutert worden, in mehr allgemeiner Weise sollen derartige Fragen in diesem Kapitel besprochen werden.

Die moderne, auf *A. Werners* Untersuchungen fußende Strukturchemie teilt die anorganischen chemischen Verbindungen in zwei Hauptgruppen ein: (Siehe z. B. *R. Weinland*: Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen. Stuttgart 1919.)

1. Die Verbindungen erster Ordnung.
2. Die Verbindungen höherer Ordnung oder Koordinationsverbindungen.

Zu den Verbindungen erster Ordnung gehören alle binären, durch den Zusammentritt zweier Elemente entstandenen Typen, beispielsweise:

$$NaCl,\ CaF_2,\ ZnS,\ MgO,\ Al_2O_3,\ Mn_3O_4,\ AlCl_3,\ H_2S,\ H_2O,\ HCl,\ H_3N.$$

Auch einige Verbindungen dreier Elemente wie NaSH, KOH usw. werden dazu gerechnet. Die Wertigkeit der Elemente in diesen Verbindungen (die Valenz) erweist sich als wechselnd, wenn auch die polare oder Elektronenvalenzbetätigung gewissen, im periodischen System der Elemente ihren Ausdruck findenden Regeln gehorcht. Man kennt beispielsweise die Verbindungen:

$$MnO,\ Mn_2O_3,\ Mn_3O_4,\ MnO_2,\ MnO_3,\ Mn_2O_7.$$

Die übrigen Verbindungen kann man sich nach dem allgemeinen Schema $AB + CD = \left(\begin{smallmatrix} & B & \\ A & & D \\ & C & \end{smallmatrix}\right)$ aus Verbindungen erster Ordnungen entstanden denken.

Zunächst gehören hieher eine Anzahl einfacher Verbindungen, die als Anlagerungsverbindungen nach dem Schema

$$O\overset{O}{\underset{O}{S}} \ldots\ldots + \ldots\ldots OH_2 = O\overset{O}{\underset{O}{S}} \cdot OH_2$$

aufgefaßt werden. Es bleiben somit nach vollständig erscheinender Absättigung eines Atomes durch andere noch Valenzen übrig, die andere Moleküle binden können. Sie werden Nebenvalenzen genannt. Dabei kann die durch Punkte angedeutete Nebenvalenz den Hauptvalenzen gleich werden und eine iouenkomplexartige Struktur $[SO_4]H_2$ entstehen.

Hierher gehören eine Reihe von Verbindungen wie $[CO_3]Ca$, $[SO_4]Na_2$, $[SO_4]Pb$, $[CrO_4]K_2$, $[MoO_4]Ca$ usw.

In ähnlicher Weise vermag ein Molekül SiF_4 zwei Moleküle HF zu binden unter Bildung des komplexen Radikales $[SiF_6]$. Es gilt also

$$SiF_4 + 2HF = [SiF_6]H_2.$$

In Analogie müßte dem Kryolith die Formel $[AlF_6]Na_3$ zukommen.

Wie die Sulfosalze nach dieser Theorie konstitutionell zu schreiben wären, geht aus folgenden von *Jakob* und *Weinland* erwähnten Beispielen hervor:

$[SnS_4]^{Cu_2}_{Fe}$ = Zinnkies, entstanden aus $[SnS_6]\begin{smallmatrix}Cu_2\\Fe\\H_4\end{smallmatrix}$ durch $2H_2S$-Abspaltung;
$[GeS_6]Ag_8$ = Argyrodit; $[(Ge, Sn)S_6]Ag_8$-Canfieldit;
$[AsS_3]Ag_3$ = Rotgiltigerz;
$[FeS_3]Cu_3$ = Buntkupfererz. (Siehe auch Seite 300 bis 303.)

Das Additionsvermögen eines Moleküles ist nicht unbegrenzt.

SiF_4 ist koordinativ gesättigt, wenn 2 HF addiert werden derart, daß 6 F direkt mit dem Si-Atom als Zentralatom verbunden sind (6 = Koordinationszahl). Die am zentralen Atom sitzenden Atome oder Komplexe heißen in erster Sphäre, die anderen Atome in zweiter Sphäre gebunden. Das wesentliche an dieser Auffassung der Molekularkonstitution ist die Existenz von Zentralatomen und die Unterscheidung zwischen direkter und indirekter Bindung an diesen Zentralatomen.

Es können nun auch bei weiterer Addition durch Austausch Teile, die in erster Sphäre gebunden waren, aus dem Zentralkomplex austreten und in die zweite Sphäre übertreten. Eine bekannte Reaktion dieser Art ist

$$[Cl_4\underline{Pt}(NH_3)_2] + NH_3 = [Cl_3\underline{Pt}(NH_3)_3]Cl.$$

Man nennt solche Verbindungen Einlagerungsverbindungen.

Die maximale Koordinationszahl für die meisten Elemente ist 6; für einige wie B, C, N, O, F, H scheint sie 4; für andere wie Mo, Os, Th 8 zu sein.

Ist bei einer Verbindung die maximale Koordinationszahl erfüllt und dennoch ein gewisser Restbetrag an chemischer Affinität vorhanden, so können in zweiter Sphäre auch ganze Moleküle gebunden werden. Ein Beispiel findet man beim

$$\text{Carnallit} = \left[Mg(OH_2)_6\right]^{Cl_2}_{.\,ClK}.$$

Andere sogenannte Doppelsalze geben sich als gewöhnliche Komplexverbindungen zu erkennen, wie

$$[Al(O_2H_4)_6](SO_4)_2R^1 = \text{Alaun und } [Ca\langle(PO_4)_2Ca_3\rangle_3](F, Cl)_2 = \text{Apatit.}$$

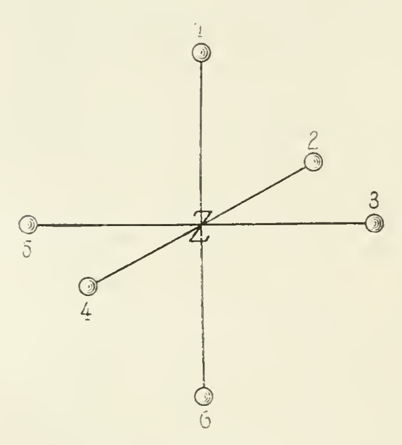


Fig. 506. Zentralatom mit Koordinationszahl 6.

Das häufige Auftreten der maximalen Koordinationszahl 6 läßt bei den Koordinationsverbindungen eine besonders einfache strukturelle Anordnung um das Zentralatom erwarten. *A. Werner* hat durch das Studium der möglichen Isomerieerscheinungen gezeigt, daß eine der Fig. 506 entsprechende Molekularstruktur um das Zentralatom anzunehmen ist.

Z = Zentralatom, 1, 2, 3, 4, 5, 6 = die Koordinationsvalenzstellen; sie stellen die Ecken eines Oktaeders dar, dessen Zentrum in Z liegt (Oktaederschema). In einem Komplex $[Z^{B_2}_{A_4}]$ sind dann zwei prinzipiell verschiedene räumliche Anordnungen denkbar.

B kann 1—6 oder 2—4 oder 5—3 sein: Trans-Form:

B kann 1—2 oder 1—3 oder 1—4 oder 1—5 oder 2—3 oder 3—4 oder 4—5 oder 5—2 oder 6—3 oder 6—4 oder 6—5 oder 6—2 sein: Cis-Form.

In einem Komplex $[Z^{B_3}_{A_3}]$ ist das 1, 2, 3 Salz (A oder B = 1, 2, 3) die Cis-Form, das 1, 2, 6 Salz die Trans-Form.

Weiterhin sind auch mehrkernige Koordinationsverbindungen bekannt, wobei zwei oder mehr als Zentralstellen fungierende Atome durch sogenannte Brückenbindung verbunden sind. Zwei Radikale können beispielsweise über eine Oktaederecke miteinander

verbunden sein (einfache Brücke); oder sie haben je eine Oktaederkante (zwei Brücken) oder eine Oktaederfläche (drei Brücken) gemeinsam.

Vom mineralogischen Gesichtspunkte aus gelten als Prüfsteine jeglicher Theorie über Molekularkonstitution: die Chemie der Silikate und die Struktur der Kristalle. Wenn man die vielen Versuche prüft, den Silikaten Konstitutionsformeln zuzuschreiben, und sie mit den Ergebnissen vergleicht, zu denen *J. Jakob*[1]) auf Grund der *Werner*schen Koordinationstheorie gelangt ist, so ist (wenn auch in Einzelfällen manches sich noch ändern wird) kein Zweifel, daß die Silikate als Koordinationsverbindungen am besten erklärt werden. Dieser Autor nimmt in der Hauptsache folgende Radikale von Si an:

$$[SiO_4]^{\cdot\cdot\cdot\cdot}; \ [SiO_5]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}; \ [SiO_6]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Diese Radikale können weiterhin SiO_2-Gruppen anlagern, und die entstehenden Moleküle können sich polymerisieren, wobei die verschiedensten Atome, wie Si, Al, Mg, Fe Zentralatome von Koordinationsverbindungen werden. Die Polymerisation ist ja nur ein Spezialfall der Komplexsalzbildung, wie folgendes Beispiel (nach *J. Jakob*) zeigt, das zugleich die Mischbarkeit dieser beiden Substanzen in festem Zustand verständlich macht.

$$3\,NH_4Cl + FeCl_3 \rightarrow (NH_4)_3[FeCl_6],$$
$$2\,FeCl_3 \rightarrow Fe[FeCl_6].$$

Auf diese Weise ist in der Tat eine Klassifikation der Silikatverbindungen möglich, und die Frage wird in der Hauptsache zu der, ob es möglich ist, jeder Kristallart vor der Kristallisation ein bestimmtes polymeres Molekül zuzuordnen.

Berücksichtigt man, daß $(SiO_4)_2$ sich in $[SiO_6 \cdot SiO_2]$ umlagern kann, so würde man für $[SiO_4]R^{II}_2$ folgende Konstitutionsformeln der Polymeren erhalten:

dimer $[SiO_6 \cdot SiO_2]R^{II}_4$,
trimer $[R^{II}(SiO_4)_3]R^{II}_5$ mit R^{II} als Zentralatom,
hexamer $[R^{II}(SiO_6 \cdot SiO_2)_3]R^{II}_{11}$ mit R^{II} als Zentralatom.

Es handelt sich um olivinartige Moleküle, die teils direkt dem Mineral Olivin zugrunde liegen, teils als Bestandteile in Glimmer usw. eingehen.

Entsprechend würde $[SiO_4]\genfrac{}{}{0pt}{}{R^{III}}{R^{I}}$ zu

dimer $[SiO_6 \cdot SiO_2]\genfrac{}{}{0pt}{}{R^{III}_2}{R^{I}_2}$,

trimer $[R^{III}(SiO_4)_3]\genfrac{}{}{0pt}{}{R^{III}_2}{R^{I}_3}$ mit R^{III} als Zentralatom,

hexamer $[R^{III}(SiO_6 \cdot SiO_2)_3]\genfrac{}{}{0pt}{}{R^{III}_5}{R^{I}_6}$ mit R^{III} als Zentralatom.

Derartige Verbindungen (z. B. Carnegieït, Nephelin, Glimmer) treten tatsächlich in verschiedenen Modifikationen und Mischkristallen auf, denen sich vielleicht die einzelnen Polymerisationszustände zuordnen lassen. Aus den Orthosilikaten lassen sich die höher silifizierten Formen durch SiO_2-Anlagerung ableiten. Diese Auffassung steht mit Experimenten, die vom Verfasser ausgeführt wurden, in Übereinstimmung. Es wird sich SiO_2

---

[1]) Manches verdanke ich Besprechungen mit Herrn *Jakob*, der in einer größeren Arbeit die Verhältnisse der Silikatchemie zur Koordinationstheorie darlegen wird.

nur bis zu einer bestimmten Maximalzahl anlagern lassen, und dies wird wiederum die Stärke der Polymerisation beeinflussen. Für die sogenannten Metasilikate und die ihnen entsprechenden Ferri- und Alumosilikate würde man etwa erhalten:

monomer $[SiO_4 \cdot SiO_2]R^{II}_2$ $\quad [SiO_4 \cdot SiO_2]\genfrac{}{}{0pt}{}{R^{III}}{R^{I}}$,

dimer $\left[SiO_6 \cdot \begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\\SiO_2\end{matrix}\right]R^{II}_4$ $\quad \left[SiO_6 \cdot \begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\\SiO_2\end{matrix}\right]\genfrac{}{}{0pt}{}{R^{III}_2}{R^{I}_2}$,

trimer $[R^{II}(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]R^{II}_5$ $\quad [R^{III}(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\genfrac{}{}{0pt}{}{R^{III}_2}{R^{I}_3}$,

hexamer $\left[R^{II}\left(SiO_6 \cdot \begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\\SiO_2\end{matrix}\right)_3\right]R^{II}_{11}$ $\quad \left[R^{III}\left(SiO_6 \cdot \begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\\SiO_2\end{matrix}\right)_3\right]\genfrac{}{}{0pt}{}{R^{III}_5}{R^{I}_6}$.

Zu den höchstsilifizierten Molekeln gehören die Feldspatmolekeln. Sie müßten

monomer $\left[SiO_4 \cdot \begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix}\right]\genfrac{}{}{0pt}{}{Al}{R^{I}}$,

trimer $\left[Al\left(SiO_4 \cdot \begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix}\right)_3\right]\genfrac{}{}{0pt}{}{Al_2}{R^{I}_3}$ geschrieben werden.

Bereits bei der Betrachtung der Erscheinungen der Isomorphie sind den Silikaten dieser Theorie gemäß Formeln zugeordnet worden. Es hat sich gezeigt, daß nicht selten bei der Kristallisation Umlagerungen anzunehmen sind, wobei beispielsweise AlO_2 die Rolle von SiO_2 übernimmt.

In einer bei Abfassung dieses Lehrbuches noch im Manuskript vorliegenden Arbeit gibt *Jakob* unter Berücksichtigung der Umwandlungserscheinungen einigen wichtigen Silikaten folgende Konstitutionsformeln:

1. Silikate mit einfachen Kieselsäureionen

Hexa-oxy-silikate:

$[SiO_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{Cu}{H_6}$ = Asperolith; $[SiO_6]_3Al_8$ = Grundsubstanz des Dumortierites.

Penta-oxy-silikate:

$[SiO_5]Al_2$ = Andalusit; $[Si\genfrac{}{}{0pt}{}{O_4}{F_2}]Al_2$ = Fluortopas; $[SiO_5]\genfrac{}{}{0pt}{}{Ca}{Ti}$ = Titanit;

$[SiO_5]\begin{matrix}B\\Ca\\H\end{matrix}$ = Datolith. (Siehe auch Euklas, Gadolinit, Klinoedrit, Hemimorphit.)

Tetra-oxy-silikate:

$[SiO_4]\genfrac{}{}{0pt}{}{Cu}{H_2}$ = Dioptas; $[SiO_4]\genfrac{}{}{0pt}{}{Mn}{H_2}$ = Bementit.

2. Silikate mit komplexen Kieselsäureionen

Mono-siliko-hexa-oxysilikate:

$[SiO_2 \cdot SiO_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{Mg_3}{H_2 \cdot OH_2}$ = Serpentin; $[SiO_2 \cdot SiO_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{Fe_2}{H_2 \cdot OH_2}$ = Nontronit;

$[SiO_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{Al_2}{H_2 \cdot OH_2}$ mit $[SiO_2 \cdot SiO_6]\genfrac{}{}{0pt}{}{Al_2}{H_2 \cdot OH_2}$ = Kaolin.

Di-siliko-hexa-oxysilikate:

$\left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix} \cdot SiO_6\right]\genfrac{}{}{0pt}{}{Mg_2}{H_4}$ + aq. = Meerschaum; $\left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix} \cdot SiO_6\right]\genfrac{}{}{0pt}{}{Ni_2}{H_4}$ + aq. = Röttisit;

$\left[\begin{matrix}SiO_2\\SiO_2\end{matrix} \cdot SiO_6\right]\genfrac{}{}{0pt}{}{Mg_2}{(H_2O \cdot Mg)_2}$ oder wasserreicher = Gymnit.

Tri-siliko-hexa-oxysilikate:

$$\left[SiO_2 \begin{matrix}SiO_2\\SiO_6\\SiO_2\end{matrix}\right] = \left[Si\begin{pmatrix}O & & O\\ & Si & \\O & & O\end{pmatrix}_3\right];$$

$$\left[Si\begin{pmatrix}O & & O\\ & Si & \\O & & O\end{pmatrix}_3\right]Mg_4 = \text{Enstatit}; \quad \left[Si\begin{pmatrix}O & & O\\ & Si & \\O & & O\end{pmatrix}_3\right]\begin{matrix}Ca_2\\Mg_2\end{matrix} = \text{Diopsid};$$

$\left[\mathrm{Si}\left(\begin{smallmatrix}O & & O\\ & Si & \\ O & & O\end{smallmatrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_2\end{matrix}$ = Jadeit usw.; $\left[\mathrm{Si}\left(\begin{smallmatrix}O & & O\\ & Si & \\ O & & O\end{smallmatrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Mg_3\\ H_2\end{matrix}$ = Talk;

$\left[\mathrm{Si}\left(\begin{smallmatrix}O & & O\\ & Si & \\ O & & O\end{smallmatrix}\right)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ H_2\end{matrix}$ = Pyrophyllit; $\left[\mathrm{Si}\left(\begin{smallmatrix}O & & O\\ & Si & \\ O & & O\end{smallmatrix}\right)_3\right]\begin{matrix}(H_2OCa)_2\\ H_3\\ K\end{matrix}$ = Apophyllit.

Höher silizierte Hexaoxysilikate: Etwa

$\left[\mathrm{Si}\left(\begin{smallmatrix}O & & O & & O & & O\\ & Si & & Si & & Si & \\ O & & O & & O & & O\end{smallmatrix}\right)_3\right]\begin{matrix}(H_2O)_3Al_2\\ (H_2O)_4Ca(K_2, Na_2)\end{matrix}$ = Mordenit;

$\left[\mathrm{Si}(SiO_6 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3\right]\begin{matrix}(H_2OAl)_4\\ [(H_2O)_2Ca]_4\end{matrix}$ = Laubanit;

$\left[\mathrm{Si}(SiO_6 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3\right]\begin{matrix}[(H_2O)_3Al]_4\\ (H_2O)_4Ca\\ (H_2O \cdot Na)_2\\ H_4\end{matrix}$ = Faujasit.

3. Silikatosalze

Tetra-oxy-silikato-salze:

$\left[Al(SiO_4)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\end{matrix}$ = Nephelin; $\left[Al(SiO_4)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ K\\ H_2\end{matrix}$ = Muskowit;

$\left[Al(SiO_4)_3\right]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\end{matrix} \cdot NaCl$ = Sodalith; $\left[Be(SiO_4)_3\right]\begin{matrix}Mn_4\\ Fe\\ FeS\end{matrix}$ = Helvin.

Ebenso Paragonit, Nosean, Hauyn, Danalith usw.

$\left[Ca\begin{smallmatrix}(SiO_4)_2\\ CO_3\end{smallmatrix}\right]Ca_4$ = Spurrit; $\left[B(SiO_4)_4\right]\begin{matrix}Al_2\\ (Ca, Mn)_3\\ H\end{matrix}$ = Axinit, vielleicht

in Mischung mit $\left[B(SiO_4)_4\right]_2\begin{matrix}Al_4\\ Ca_7\end{matrix}$; $\left[Al(SiO_4)_3\right]\begin{matrix}Al\\ Ca_2\\ H_2\end{matrix}$ = Prehnit;

$\left[Al(SiO_4)_3\right]\begin{matrix}Al\\ Na_2\\ H_4\end{matrix}$ = Natrolith; $\left[Al(SiO_4)_3\right]\begin{matrix}Al\\ H_2OCa\\ H_4\end{matrix}$ = Skolezit.

Penta-oxy-silikato-salze:

? $[Al(SiO_5)_3]Al_5$ = Sillimanit.

Hexa-oxy-silikato-salze: Vielleicht befinden sich im Dumortierit Molekeln:

$[Al(SiO_6)_3]Al_7$ bezw. $\left[Al(SiO_6)_3\right]\begin{matrix}Al_7\\ B\overset{O}{\underset{O}{}}H\end{matrix}$

Trisiliko-tetraoxy-silikatosalze:

$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\begin{matrix}Al_2\\ K_3\end{matrix}$ = Leucit; $[Al(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\begin{matrix}Al_2\\ (H_2ONa)_3\end{matrix}$ = Analcim;

$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]_2\begin{matrix}Al_4\\ [(H_2O)_4Ca]_3\end{matrix}$ = Laumontit; $[Al(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\begin{matrix}Al\\ Be_3\end{matrix}$ = Beryll;

$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\begin{matrix}Al_2\\ H_3\end{matrix}$ = Agalmatolith; $\left[Al(SiO_4 \cdot SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Al\\ Na_4\\ H_2\end{matrix}$ = Ussingit.

Hexa-siliko-tetraoxy-silikatosalze:

$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3]\begin{matrix}Al_2\\ K_3\end{matrix}$ = Orthoklas; $[Al(SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3]\begin{matrix}Al_2\\ Na_3\end{matrix}$ = Albit

mit NaCl = Marialith:

$\left[Be(SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3\right]\begin{matrix}Be_2\\ Na_3\\ H_3\end{matrix}$ = Eudidymit.

Tri-siliko-pentaoxy-silikatosalze:

$$\text{Eventuell} \quad \left[Pb\,(SiO_5 \cdot SiO_2)_3\right] \begin{matrix} Pb_5 \\ Ca_3 \\ Ca(OH)_2 \end{matrix} = \text{Ganomalit.}$$

Hexa-siliko-pentaoxy-silikatosalze:

$$\left[Al\,(SiO_5 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3\right] \begin{matrix} Al_3 \\ Cs_4 \\ H_2 \end{matrix} = \text{Pollux.}$$

Von Hexaoxy-silikatosalzen:

$$\left[Al\,(SiO_6 \cdot SiO_2)_3\right] \begin{matrix} Al_5 \\ Ca_3 \end{matrix} = \left[Al \begin{pmatrix} O & & O & & O & & O \\ & Si & & Si & & Al & \\ O & & O & & O & & O \end{pmatrix}_3 \right] \begin{matrix} Al_2 \\ Ca_3 \end{matrix} = \text{Anorthit;}$$

$$[Mg\,(SiO_6 \cdot SiO_2)_3](Mg, Fe)_{11} = \text{Olivin;}$$

$$\left[Al\,(SiO_6 \cdot SiO_2)_3\right] \begin{matrix} Al_5 \\ Li_6 \end{matrix} = \text{Eukryptit;} \quad \left[Mg \left(\begin{matrix} SiO_2 \\ SiO_6 \\ SiO_2 \end{matrix} \cdot SiO_2 \right)_3 \right] Mg_{11} = \text{Amphibol.}$$

Im einzelnen müssen die den Kristallarten zuzuordnenden Formeln aber auch vom Standpunkt der Kristallstruktur aus geprüft werden. Da fragt es sich, welche Beziehung ganz allgemein zwischen Molekularkonstitution und Kristallstruktur herrscht.

Wir wissen, daß in den Kristallen gesetzmäßige Aggregate diskreter Teilchen vorliegen. Nun kann bereits das Atom als Aggregat von Elektronen aufgefaßt werden, und die Moleküle stellen Aggregate von Atomen beziehungsweise Ionen dar. Die Atom-, Molekül- und Kristallbildung läßt sich somit auf ein gleiches Prinzip zurückführen. In den Kristallen erreicht die Struierung der Materie ihre vollkommenste Ausgestaltung. Die Kristallbildung selbst aber kann ohne die Zwischenbildungen molekularer Art nicht verstanden werden. Und da ist es gerade die von *Werner* angenommene Stufenfolge: Verbindungen erster und höherer Ordnung, die das Verständnis wesentlich erleichtert.

Bereits in den einkernigen Koordinationsverbindungen findet man ein Zentralatom durch die räumlich bestimmte Anlagerung der in erster Sphäre gebundenen Komplexe gewissermaßen stabilisiert. Da die Stabilisierung im wesentlichen nur das Zentralatom betrifft, hat das Gesamtmolekül noch eine gewisse Größe. Denn die außen gelagerten Bestandteile strahlen nicht selbst wieder nach allen Seiten bestimmt gerichtete, ungesättigte Valenzen aus oder vermögen doch nicht dauernd weitere Massenteilchen zu binden. Die Aggregierung erreicht ihr Ende und wirkt sich nicht voll aus. Bei mehrkernigen Verbindungen wird eine noch größere Stabilisierung in den Lagen der Einzelbestandteile zu erwarten sein. Werden schließlich die in zweiter Sphäre gebundenen Teile gewissermaßen selbst zu neuen Zentralteilen für die innersphärischen Komplexe, und gilt dies auch für die so neu eingeordneten Komplexe, so wird die Molekülgröße unbestimmt, die Stabilisierung eine vollständige; es entstehen Kristalle.

Betrachten wir beispielsweise die Bildung von Steinsalzkristallen aus einer wässerigen Lösung. Die maximale Koordinationszahl für Na ist 6. In der Lösung werden nach *Jakob* im dynamischen Gleichgewicht Moleküle auftreten wie

$$\left[NaCl\right],\ \left[Na\overset{Cl}{O}H_2\right],\ \left[\overset{Cl}{Na}(OH_2)_2\right],\ \left[\overset{Cl}{Na}(OH_2)_3\right],\ \left[\overset{Cl}{Na}(OH_2)_4\right],\ \left[\overset{Cl}{Na}(OH_2)_5\right],$$
$$[Na(OH_2)_6]Cl.$$

Außerdem entstehen durch Dissoziation Ionen von der Art

$$[Na(OH_2)_6]^+\ HOHCl^-.$$

Treten nun, unter Austritt des Wassers, derartige Ionen nach dem Oktaederkoordinationsschema zusammen und wird jedes anhydre Ion zu einem neuen Koordinationszentrum, so entsteht der Steinsalzkristall. Um jedes Na-Ion finden sich dann (nach dem Oktaederschema) in 6 gleichen Abständen Cl-Ionen, und alle Cl-Ionen sind ihrerseits wieder Koordinationszentren von 6 Na-Ionen. Bei der Kristallisation ähnlicher Salze bleibt übrigens oft das Wasser erhalten, beispielsweise bei der Kristallisation von $[Ca(OH_2)_6]^{++}$ und $(2Cl)^{--}$.

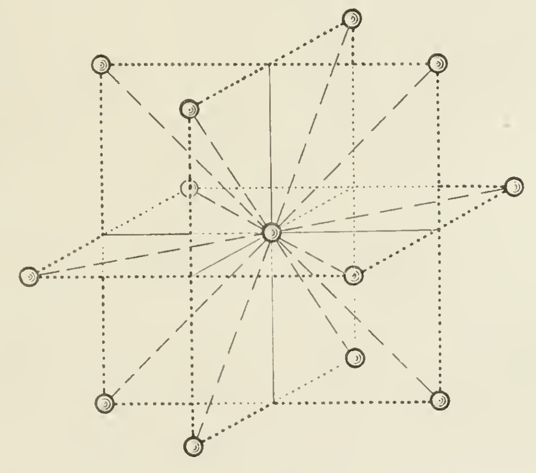


Fig. 507. Schema des Baues mancher Elemente.

Das Oktaederschema ist natürlich nicht das einzige Schema, das bei der Stabilisierung zu Kristallen die Anordnung bestimmt. Zunächst werden sich schon mit der Eigensymmetrie der Zentralgruppe die Länge der Abstände und die Größe der Winkel α, β, γ verändern können.

Der aus CO_3 und Ca aufgebaute Calcit besitzt beispielsweise $\alpha = \beta = \gamma = 102^0$. $a = b = c = c' = b' = a'$ und kristallisiert infolgedessen rhomboedrisch. In anderen Fällen werden die Winkelgleichheit oder die Gleichheit der 6 Abstände oder beide Beziehungen nicht mehr erfüllt sein.

Bei Elementen findet man auch oft eine Anordnung von 12 Atomen in gleichen Abständen um ein Atom, so etwa wie es Fig. 507 zeigt (Kristallisation in allseitig-flächenzentrierten Würfeln).

Anderseits sind Gruppierungen in der Vier- und Achtzahl nicht selten. In Zinkblende (siehe Fig. 508) ist beispielsweise jedes Zn-Atom von 4 S-, jedes S-Atom von 4 Zn-Atomen umgeben. Es ist die Anordnung nach dem Tetraederschema mit dem jeweiligen Zentrum im Schwerpunkt des Tetraeders, den 4 Außenstellen in den Ecken. Dasselbe gilt, wie wir gesehen haben (Seite 332) für die Anordnung der Kohlenstoff-Atome im Diamanten.

Wolfram kristallisiert nach dem Hexaederschema. Jedes W-Atom kann als Zentrum eines Würfels aufgefaßt werden, dessen 8 Ecken ebenfalls mit W-Atomen besetzt sind.

Handelt es sich um kompliziertere Verbindungen mit größeren Einzelkomplexen, so wird die Erkennung der ursprünglichen Koordinationszentren Schwierigkeiten bereiten. Es findet dann im Kristallgebäude ein Ausgleich zwischen den verschiedenen Komplex- und Atomabständen statt, so daß eine Gruppenzusammenfassung rein geometrisch auf verschiedene Weise vorgenommen werden kann. Doch darf auch in diesen Fällen eine Beeinflussung der Kristallstruktur durch die Ionenstruktur oder die ganze Molekelstruktur der in den statistisch isotropen Phasen vorhandenen Teilchen angenommen werden. Mit der Zeit wird es wohl möglich sein, aus der Kristallstruktur den Molekelbau vor der Kristallisation, aus dem Molekelbau die Kristallstruktur abzuleiten. Daß jetzt schon manche Beziehungen zwischen Chemismus und Kristallstruktur erkennbar sind, hat die Besprechung der isomorphen Mineralien dargetan.

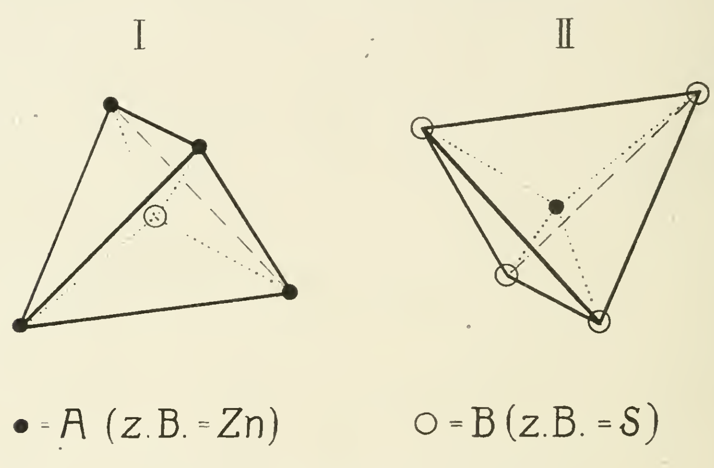


Fig. 508. Strukturschema von Zinkblende.

Es sei hier besonders noch auf eine aufmerksam gemacht. Die Eigensymmetrie eines bestimmten Atomkomplexes oder Radikales, das an ausgezeichneter Stelle steht und gewissermaßen Koordinationszentrum ist, wird Einfluß auf die Anordnung der übrigen Bestandteile und bereits infolge seines Baues auf die resultierende Gesamtsymmetrie haben.

Die Beispiele Pyrit-Ullmanit (Seite 364), Calcit-Pyrargyrit (Seite 369) haben gezeigt, wie in isomorphen oder isotypen Reihen der Symmetriegrad wechseln kann. Der Komplex S_2 (Fig. 488a) kann beispielsweise ein Symmetriezentrum besitzen, das dem Komplex SbS (Fig. 488b) abgeht. Infolgedessen kommen der Pyritstruktur Symmetriezentren zu (kubisch paramorph), die der Ullmanitstruktur (kubisch tetardoedrisch) fehlen. Ebenso kann der Schwerpunkt von Ca des $CaCO_3$ auf ein Symmetriezentrum fallen (rhomboedrisch holoedrische Klasse), während beim Ersatz von Ca durch den Schwerpunkt von $Ag_3 = \begin{matrix} Ag \\ Ag \end{matrix}\rangle\!-\!Ag$ das Symmetriezentrum in Wegfall kommt (rhomboedrisch hemimorphe Klasse).

Eine derartige Beeinflussung der Symmetrie des ganzen Kristallgebäudes durch die Symmetrie der Komplexe, Radikale oder Ionen ist natürlich nur zu erwarten, wenn diesen Molekelteilen ausgezeichnete, das heißt einfache Lagen zukommen, also Bindungskräfte von ihnen ausgehen, die die Symmetrie bedingen. Bei allgemeinster Lage spielt ja die Symmetrie der Massenteilchen keine Rolle mehr (siehe Seite 126).

Man findet nun in der Tat, daß einfache binäre zweiatomige Verbindungen häufig kubisch kristallisieren; die Symmetrie der Einzelatome oder Ionen somit die höchstsymmetrische Anordnung zuläßt. So sind kubisch:

CuZn, AgZn, MnSi, FeSi, MgO, CaO, MnO, NiO, CoO, SrO, CdO, BaO, SnO, MgS, CaS, MnS, MnSe, NiSe, ZnS, ZnTe, SrS, CdTe, BaS, HgS, HgSe, HgTe, PbTe, PbS, FeS, CdS, LiF, NaF, KF, CsF, TlF, LiCl, LiBr, LiJ, NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ, RbCl, RbBr, CsCl, CsJ, CsBr, CuCl, CuBr, CuJ, AgJ, AgCl, AgBr, TlCl, TlBr, TlJ.

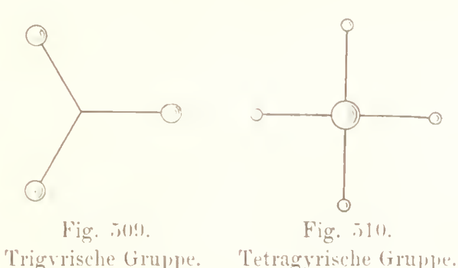


Fig. 509. Trigyrische Gruppe. Fig. 510. Tetragyrische Gruppe.

Tabelle 55. Symmetrieverhältnisse der Verbindungen [A (MN₃)]

[A (MN₃)]			
$NaClO_3$	kubisch — kubisch tetardoedrisch	$(KSO_3)_2$	rhomboedrisch (enantiomorph)
$NaBrO_3$		$(RbSO_3)_2$	
$AgClO_3$	kubisch	$KClO_3$	pseudorhomboedrisch (meist monoklin pseudorhomboedrisch)
$TlNO_3$		KJO_3	
$RbJO_3$	bei gewöhnlicher Temperatur pseudo-kubisch, bei höherer Temperatur wohl kubisch	$RbClO_3$	
$NaNbO_3$		$CsClO_3$	
$CaTiO_3$		$CaCO_3$	pseudohexagonal oder pseudotrigonal (eventuell zum Teil auch mit pseudorhomboedrischer Translationsgruppe)
$MgCO_3$	rhomboedrisch	$BaCO_3$	
$CaCO_3$		$PbCO_3$	
$MnCO_3$		$SrCO_3$	
$FeCO_3$		$RbNO_3$	
$NiCO_3$		KNO_3	
$CoCO_3$		$CsNO_3$	
$ZnCO_3$		$(TlSO_3)_2$	
$CdCO_3$		$HgAsO_3$	? hexagonal
$MnTiO_3$	rhomboedrisch (tetartoedrisch)	$TlNO_3$	
$FeTiO_3$		$AgClO_3$	tetragonal
$NiTiO_3$	rhomboedrisch	$AgBrO_3$	
$CoTiO_3$		$NaJO_3$	rhombisch, meist nicht näher bekannt
$LiNO_3$		$AgJO_3$	
$NaNO_3$		$TlNO_3$	
$AgNO_3$		$FeAsO_3$	monoklin (? ob Beziehung zu trigonaler Translationsgruppe)
$KBrO_3$	rhomboedrisch, pseudokubisch	$Tl_2(SO_3)_2$	

Verbindungen vom vermutlichen Bau $[A(MN_3)]$ zeigen nicht selten den Einfluß der Gruppe $N\diagdown M \diagup N$ (mit N unter M), indem auch den Kristallen dreizählige Achsen zukommen oder doch nahezu zukommen (pseudorhomboedrisch). Das geht aus der Tabelle 55 hervor.

Verbindungen einer Gruppe $[MN_4]$ fehlt hingegen meistens kristallstrukturell eine Trigyre. Sie könnte vorhanden sein, wenn die Anordnung der N-Atome um das M-Atom tetraedrisch wäre, würde aber bei einfacher Lage fehlen, wenn die vier N-Atome in einer Ebene um das M-Atom gruppiert sind. Hingegen kann im letzteren Fall bei höchstsymmetrischer Anordnung der $[MN_4]$-Komplex tetragyrisch gebaut sein. (Siehe Fig. 510.). Tatsächlich kristallisieren Verbindungen vom Typus A $[MN_4]$, wie Tabelle 56 zeigt, oft tetragonal, auch rhombisch und monoklin, höchst selten aber trigonal, hexagonal oder kubisch.

Tabelle 56. Symmetrieverhältnisse der Verbindungen $[A(MN_4)]$

$[A(MN_4)]$				
$LiJO_4$		$CsMnO_4$	rhombisch	Regulär sind die Chloride,
$NaJO_4$		$TlClO_4$		Bromide, Jodide von
$AgJO_4$		$SrSO_4$		(NH_4)
KJO_4		$SrSeO_4$		einer typisch tetraedrisch
$RbJO_4$		$BaSO_4$		gebauten Gruppe.
$KRuO_4$		$BaCrO_4$		
$CaWO_4$	tetragonal	$BaSeO_4$		$[AuCl_4]NH_4$ wieder tetra-
$MgWO_4$		$PbSO_4$	rhombisch	gonal
$BaWO_4$		$PbSeO_4$		$[AuCl_4]K$ monoklin
$ZnWO_4$		$FeSO_4$		$[AuBr_4]K$ monoklin
$SrWO_4$		$CuSO_4$		$[BF_4]K$ rhombisch und
$PbMoO_4$		$CdSO_4$		$[BF_4]Rb$ kubisch
$PbWO_4$		$ZnSO_4$		$[SbCl_4]Rb$ monoklin
$CaMoO_4$		$SrCrO_4$	rhombisch und monoklin	$AlPO_4$ hexagonal
$SrMoO_4$				
$BaMoO_4$	tetragonal	$PbCrO_4$	monoklin	
$ZnMoO_4$		$BiVO_4$	rhombisch	
YPO_4		$MnMoO_4$		
$CaSO_4$	rhombisch oder pseudo-tetragonal	$FeMoO_4$		
$CaCrO_4$?		$CoMoO_4$		
$CaSeO_4$		$NiMoO_4$	monoklin	
$AgClO_4$	rhombisch	$MnWO_4$		
$AgMnO_4$	monoklin	$FeWO_4$		
$KClO_4$		$PbWO_4$		
$KMnO_4$		$MgWO_4$	vermutlich monoklin	
$RbClO_4$	rhombisch	$NiWO_4$		
$RbMnO_4$		$CoWO_4$		
$CsClO_4$		$AlAsO_4$	monoklin, pseudokubisch	
		Monazit	monoklin	
		$Z(Nb, Ta)O_4$	monoklin	
		$BiPO_4$	monoklin	
		$BiAsO_4$		

Daß binäre Verbindungen gerne hochsymmetrisch kristallisieren und die Dreizahl in Molekeln MN_3 oder M_2N_3 nicht selten in der Kristallstruktur zum Ausdruck kommt, zeigt schließlich die Tabelle 57.

Tabelle 57. Symmetrieverhältnisse einiger einfacher Verbindungen

Einfache dreiatomige Typen mit zwei gleichen Atomen. Sie kristallisieren fast alle noch mit hoher Symmetrie				Weitere einfache Typen mit nur zweierlei verschiedenen Atomen				Vermutliche Gruppen mit Zweizahl	
Cu_2Zn		ThO_2	kubisch oder tetrag.	$AlCl_3$		As_2O_3		$Na(NO_2)$	rhombisch
$NaCd_2$		US_2		AlF_3		Sb_2O_3	rhombisch event.	$K(NO_2)$	
Mg_2Sn		PbO_2		CrF_3	rhomboedrisch	Bi_2O_3	pseudorhombisch	$Fe(CuS_2)$	tetragonal,
Ag_2S		MgF_2	tetragonal	$FeCl_3$	(eventuell mit	Bi_2S_3			pseudokubisch
$PtSb_2$		TiF_2		$TiCl_3$	hexagonaler	Sb_2S_3	rhombisch	$Sb(CuS_2)$	rhombisch
$PtAs_2$		HgF_2		PJ_3	Translations-	As_2Sb_3	monoklin	$Bi(CuS_2)$	rhombisch
FeS_2		$CuSn_2$		AsJ_3	gruppe)	SnJ_4		$As(AgS_2)$	monoklin
MnS_2		SiO_2		SbJ_3		UCl_4	kubisch (vielleicht	$As(TlS_2)$	monoklin
Sn_2Sb		PbO_2		BiJ_3		$JrCl_4$	tetraedrische		
SiO_2	kubisch	MoS_2	hexagonal oder	$SbCl_3$	rhombisch	SiJ_4	Baugruppe)	Ausgesprochene wirksame	
Cu_2O		$FeCl_2$	trigonal (rhom-	SbF_3	? pseudotrigonal	TiJ_4		Sechszahl	
CeO_2		$FeBr_2$	boedrisch)	Mn_3C	pseudohexagonal	CJ_4	kubisch oder	$Na_2[Sn(OH)_6]$	
UO_2		FeJ_2		Fe_3C	hexagonal (trigon.)	CBr_4	pseudokubisch	$K_2[Sn(OH)_6]$	rhombo-
RuS_2		CdJ_2			oder rhombisch	$SnBr_4$		$K_2[Pt(OH)_6]$	edrisch
CaF_2		PbJ_2		Fe_3Si	triklin, pseudo-	$CeAl_4$	rhombisch	$K_2[Pb(OH)_6]$	
SrF_2		$PbBr_2$	rhombisch		hexagonal	$LaAl_4$		$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	rhombo-
PbF_2		$PbCl_2$	pseudohexagonal	Cu_3As	rhombisch-pseudo-	$ThAl_4$	rhombisch, pseudo-		edrisch
BaF_2		$FeAs_2$			hexagonal		hexagonal		
$MnCl_2$		FeS_2		Fe_3P	tetragonal			Anderseits auch kubisch	
$CaCl_2$		TiO_2		$CoAs_3$	kubisch			wie:	
TeO_2		TeO_2	rhombisch	Al_2O_3					
ZrO_2	pseudokubisch	$ZnBr_2$		Fe_2O_3				$K_2[PtCl_6]$	
Cu_2S		$HgCl_2$		Cr_2O_3	rhomboedrisch			$K_2[SnCl_6]$	
TiO_2		$HgBr_2$		Ti_2O_3					
MnO_2		Cu_2S		La_2O_3					
SnO_2	tetragonal	$AuTe_2$		As_2O_3					
ZrO_2		SnF_2	monoklin	Sb_2O_3	pseudokubisch				
RuO_2		PbJ_2	triklin	Bi_2O_3					

Die Erscheinungen der Isotypie und die Tatsache, daß auch trikline, monokline, rhombische Mineralien häufig pseudotetragonal, pseudohexagonal oder pseudokubisch sind, zeigen ferner, daß dem Kristallisationsvorgang gewisse allgemeine Gesetzmäßigkeiten zugrunde liegen.

Rhomboedrische, trigonale und hexagonale Kristalle besitzen außerdem oft ein Achsenverhältnis a : c, das in einfacher Beziehung zu Verhältnissen im Würfel steht. *(Rinne, Beckenkamp.)* Es werden Zahlen wie $1 : \sqrt{\frac{2}{3}} = 1 : 0{,}816$ oder $1 : 2\sqrt{\frac{2}{3}} = 1 : 1{,}632$ oder $1 : \sqrt{\frac{3}{2}} = 1 : 1{,}225$ in ganz verschiedenen Verbindungstypen nahezu erreicht. Rinne hat beispielsweise folgende drei isotypen Reihen zusammengestellt:

1. Magnesesiumtypus

Magnesium	Mg	a : c = 1 : 1,6391	∡(0001)/(10$\bar{1}$1)	=	62° 9′
Beryllium	Be	a : c = 1 : 1,5802	„	„	61° 17′
Cadmium	Cd	a : c = 1 : 1,6554	„	„	62° 23′
Iridosmium	(Ir, Os)	a : c = 1 : 1,6288	„	„	62° 0′
Graphit	C	a : c = 1 : 1,63	„	„	62° 0′
Zinkoxyd	ZnO	a : c = 1 : 1,6219	„	„	61° 54′
Berylliumoxyd	BeO	a : c = 1 : 1,6305	„	„	62° 2′
Wurtzit	ZnS	a : c = 1 : 1,635	„	„	62° 5′
Greenockit	CdS	a : c = 1 : 1,6218	„	„	61° 54′
Magnetkies	FeS	a : c = 1 : 1,6502	„	„	62° 19′
Covellin (pseudohex.)	CuS	a : c = 1 : 1,5888	„	„	61° 24′
Arsennickel (Kupfernickel)	NiAs	a : c = 1 : 1,6389	„	„	62° 9′
Antimonnickel (Breithauptit)	NiSb	a : c = 1 : 1,7172	„	„	63° 14′
Jodsilber	AgJ	a : c = 1 : 1,6392	„	„	62° 9′
Eis	H_2O	a : c = 1 : 1,617	„	„	61° 50′
Tridymit (ob. 130°)	SiO_2	a : c = 1 : 1,6530	„	„	62° 21′
Jodcadmium	CdJ_2	a : c = 1 : 1,5940	„	„	61° 29′
Bleijodid	PbJ_2	a : c = 1 : 1,6758	„	„	62° 40′
Karborund	CSi	a : c = 1 : 1,6324	„	„	62° 3′
Kupferglanz (pseudohex.)	Cu_2S	a : c = 1 : 1,6707	„	„	62° 36′
Chrysoberyll (pseudohex.)	$BeAl_2O_4$	a : c = 1 : 1,6231	„	„	61° 55′

2. Arsentypus

Arsen	As	a : c = 1 : 1,4025	∡(01$\bar{1}$1)/(10$\bar{1}$1)	=	94° 56′
Antimon	Sb	a : c = 1 : 1,3236	„	„	92° 53′
Wismut	Bi	a : c = 1 : 1,3035	„	„	92° 20′
Tellur	Te	a : c = 1 : 1,3298	„	„	93° 3′
Selen	Se	ähnlich Tellur			
Zink	Zn	a : c = 1 : 1,3564	„	„	93° 46′
Eisenglanz (Hämatit)	Fe_2O_3	a : c = 1 : 1,3653	„	„	94° 0′
Korund	Al_2O_3	a : c = 1 : 1,3633	„	„	93° 56′
Chromoxyd	Cr_2O_3	a : c = 1 : 1,3778	„	„	94° 5′
Brucit	$Mg(OH)_2$	a : c = 1 : 1,5208	„	„	97° 38′
Pyrochroit	$Mn(OH_2)$	a : c = 1 : 1,3999	„	„	94° 52′
Kaliumbromat	$KBrO_3$	a : c = 1 : 1,357	„	„	93° 50′

3. Quarztypus

Quarz	SiO_2	$a:c = 1:1,0999$	$\measuredangle(01\bar{1}1)/(10\bar{1}1) =$	$85^0\ 45'$
Zinnober	HgS	$a:c = 1:1,1453$	„ „	$87^0\ 23'$

In der isomorphen Karbonatreihe mit typisch rhomboedrischer Translationsgruppe hat man die Zahlen:

$CaCO_3$	$a:c = 1:0,8543$	$ZnCO_3$	$a:c = 1:0,8062$
$MgCO_3$	$a:c = 1:0,8095$	$CdCO_3$	$a:c = 1:0,8363$
$MnCO_3$	$a:c = 1:0,8259$	$NaNO_3$	$a:c = 1:0,8297$
$FeCO_3$	$a:c = 1:0,8191$	$[AsS_3]\ Ag_3$	$a:c = 1:0,8038$

Das Achsenverhältnis schwankt hier deutlich um den Mittelwert 1 : 0,816. Es ist in allen diesen Fällen auf eine häufigste oder durch Spaltbarkeit ausgezeichnete Einheitsfläche bezogen, braucht aber, da es makroskopisch abgeleitet wurde, nicht dem Verhältnis der Elementarabstände zu entsprechen.

Bereits bei der Besprechung des Polymorphismus ist schließlich auf den Umstand aufmerksam gemacht worden, daß manche Modifikationsänderungen die Deutung zulassen, daß mit steigender Temperatur die von den Atomen ausgehende Wirkung (das Atomfeld) eine höher symmetrische Anordnung gestattet. Es müssen daher in der Kristallstrukturlehre auch die strukturellen Verhältnisse der Atome, der Atombau, berücksichtigt werden. Das stellt die Verbindung mit der modernen physikalischen Forschung her, und man darf der Hoffnung Raum geben, daß in nicht allzuferner Zeit der Zusammenhang zwischen Chemismus, Atombau und Molekularkonstitution für die wichtigsten Mineralien erkannt wird, so daß die Angaben über chemische Zusammensetzung und Kristallsymmetrie nicht mehr unverbunden nebeneinander stehen, sondern auseinander abgeleitet werden können.

5. Wachstum und Auflösung der Kristalle. Tracht, Habitus, Ätzfiguren

Wir können nun Vorgänge näher studieren, deren Wirkungen schon lange Gegenstand unserer Untersuchungen waren, nämlich die Erscheinungen des Wachstums und der Auflösung der Kristalle. Homogene Lösungen, Schmelzen oder Dämpfe, die zur Kristallbildung noch nicht befähigt sind, heißen *ungesättigt*. Eine Lösung, die unter gegebenen Bedingungen mit einer Kristallart sich im Gleichgewicht befindet, heißt an dieser Kristallart *gesättigt*. Die dazugehörige Konzentration in der Lösung, der Schmelze oder dem Dampf heißt dann die *Sättigungskonzentration* unter den gegebenen Bedingungen. Sie heißt auch *Löslichkeit* der Kristallart in dem in Frage stehenden Lösungsmittel.

Wir wollen die Lösung, Schmelze oder den Dampf kurzweg als *molekular disperse Phase* bezeichnen im Gegensatz zu den Kristallen, wo von Einzelmolekeln, die sich frei bewegen können, keine Rede mehr ist. Es ergibt sich dann, daß die Löslichkeit oder Sättigungskonzentration einer gegebenen Kristallart von den äußeren Bedingungen wie

Temperatur und Druck, sowie von der Zusammensetzung der molekular dispersen Phase abhängig ist. Wird die Konzentration an kristallisationsfähigen Molekeln in einer Lösung größer als die Sättigungskonzentration, so kann die betreffende Substanz auskristallisieren. Sie wird das tun, wenn das stabilere Gleichgewicht sich einstellt. Da die Sättigungskonzentration eine Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung ist, können vorher ungesättigte molekular disperse Phasen durch Änderung dieser Faktoren gesättigt werden und Kristalle ausscheiden. Umgekehrt ist es möglich, daß durch Änderungen im entgegengesetzten Sinne eine gesättigte Lösung ungesättigt wird und vorhandene feste Phasen auflöst. Die betreffenden Sättigungs- beziehungsweise Löslichkeitskonzentrationen scheinen skalare Eigenschaften der Substanz zu sein *(J. J. P. Valeton)*, sofern wenigstens der Kristallgröße mikroskopische bis makroskopische Dimensionen zukommen.

Der Kristallisationsvorgang selbst muß vom molekular-kinetischen Standpunkte aus betrachtet werden. In der ungesättigten Lösung stellt sich zwischen den verschiedenen Molekelarten ein dynamisches Gleichgewicht ein. Ionen oder Moleküle können sich vorübergehend koppeln und Ansätze zu Kristallbildung aufweisen. Aber die so entstehenden Gebilde sind über eine gewisse Größe hinaus nicht beständig, sie zerfallen wieder. Erst wenn die Sättigungskonzentration erreicht ist, werden die Aggregatbildungen beständig. Von jetzt ab müssen wir zwischen zwei Erscheinungen unterscheiden, 1. der Bildung von Kristallkernen oder Kristallkeimen und 2. dem Wachstum dieser Kerne.

Wir nehmen an, die spontane Kristallbildung habe beim Erreichen der Sättigungskonzentration nicht eingesetzt, es sei zunächst eine wenn auch schwach übersättigte Lösung entstanden. Je nach der Beweglichkeit der Molekeln und dem Zustand der Lösung werden in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit eine größere oder kleinere Zahl von Molekeln beziehungsweise Ionen aufeinanderprallen oder eine derartige Konstellation zueinander erlangen, daß ihre Aggregierung zu einem Kristallkeim möglich wird. Die Zahl der neugebildeten Kristallkerne (oder Kristallkeime) in der Volumeneinheit und Zeiteinheit heißt Kernzahl.

Wir können sie natürlich nicht unmittelbar feststellen. Erst wenn die Kerne zu Dimensionen angewachsen sind, die ultramikroskopisch oder mikroskopisch sichtbar werden, ist ihre Zahl bestimmbar. Durch die Zahl der zum Wachstum befähigten Kristallkeime erhält die Kristallisation bereits ihren bestimmten Charakter. Werden viele derartige Kristallkeime gebildet, so verteilt sich die auskristallisierende Substanz auf viele Zentren; die Einzelkristalle bleiben relativ klein, es entsteht ein feinkörniges Aggregat oder ein feinkörniger (feinnadeliger usw.) Niederschlag. Werden hingegen wenige Kristallkeime gebildet oder sind einzelne davon für das Weiterwachstum in besonders günstiger Lage

(vermögen sie sogar kleinere noch bewegliche Kristallkeime anzulagern), so entstehen relativ wenige, große Kristalle. Dieses Anwachsen ist der zweite in Betracht zu ziehende Vorgang. Wir können ihn auch verfolgen, wenn ein bereits zu makroskopischen Dimensionen ausgewachsener Kristall in eine gesättigte beziehungsweise übersättigte Lösung gebracht wird.

Sowohl die experimentellen Untersuchungen als auch die Betrachtung der natürlichen Wachstumserscheinungen zeigen nun übereinstimmend, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle vektoriellen Charakter besitzt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist für kristallographisch ungleichwertige Richtungen verschieden, für kristallographisch gleichwertige Richtungen unter sonst gleichen Verhältnissen gleich.

Es hängt lediglich von dem Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten ab, ob eine Fläche an einem (zu Ende gewachsenen) Kristall groß oder klein, ob sie vorhanden oder nicht vorhanden ist. Ja, wie wir bereits Seite 7 erwähnten, die polyedrische Umgrenzung der Kristalle durch natürliche Flächen ist selbst eine Folge dieser Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Richtung.

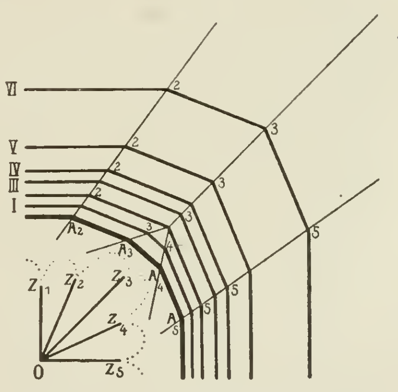


Fig. 511. Schnitt durch einen wachsenden Kristall (nach *Groß*).

Zunächst müssen wir die Beziehung zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Persistenz der Flächen klarstellen. Häufig sind die Kristalle schon von dem Moment an, wo sie sichtbar werden, gleich beschaffen wie später, nachdem sie an Volumen zugenommen haben. Die Form ist sich ähnlich geblieben. Jede Fläche hat während des Wachstums parallel zu sich neue Schichten angelagert. Wir können daher direkt von einem Flächenwachstum sprechen und meinen damit die Wachstumsgeschwindigkeit in Richtung der Normalen zu der Fläche. Wir denken uns nun beispielsweise einen tetragonal holoedrischen Kristall begrenzt von einem tetragonalen Prisma I. Stellung, einem tetragonalen Prisma II. Stellung und einem ditetragonalen Prisma. Die gleichwertigen Flächen werden gleiche, die ungleichwertigen ungleiche Wachstumsgeschwindigkeiten aufweisen.

Wir betrachten einen Schnitt senkrecht zur c-Achse, einen Schnitt also, der alle Normalen dieser Fläche enthält. Der Kristall werde in eine Lösung gebracht, in der die Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen sich zueinander verhalten wie die Normalenstrecken OZ_1 bezw. OZ_5, $OZ_2 = OZ_4$, OZ_3 der Fig. 511. Die Flächen verschieben sich also in gleichen Zeiten parallel nach außen im Verhältnis dieser Geschwindigkeiten. Das Prisma I. Stellung hat die größte, das Prisma II. Stellung die kleinste Geschwindigkeit.

In Fig. 511 sind für einige Zeitintervalle die neuen Flächenlagen angegeben Man sieht, wie das Flächenstück der am raschesten wachsenden Fläche immer kleiner und kleiner wird, bis die Fläche in der II entsprechenden Zeit vollständig verschwunden ist und an ihre Stelle eine Kristallkante getreten ist. Die Fläche des tetragonalen Prismas

II. Stellung nimmt im Verhältnis zu den Flächen des ditetragonalen Prismas stärker an Ausdehnung zu, ohne aber jene zu verdrängen. Die schließlich vorhandene Kristallform ist somit von Flächen mit relativ kleinen Wachstumsgeschwindigkeiten begrenzt. Flächen mit großer Wachstumsgeschwindigkeit treten nicht als natürliche Begrenzungselemente auf oder verschwinden im Verlaufe des Wachstums wieder. Eine natürliche, durch Wachstum entstandene Flächenkombination zeigt somit immer die Richtungen relativer Minima von Wachstumsgeschwindigkeiten an. Die Punkte 2, 2, 2; 3, 3, 3 usw. stellen Schnitte der Kristallkanten mit der Durchschnittsebene dar. *Groß* bezeichnete die Verbindungslinien gleicher Schnittpunkte, also die Linien 2—2—2—2; 3—3—3—3 usw. als Gratbahnen. Bleiben bei bereits mit Flächen begrenztem Ausgangskörper die Wachstumsgeschwindigkeiten konstant, so sind diese Gratbahnen gerade Linien. Eine Fläche verschwindet im Verlauf des Wachstums, wenn die sie begrenzenden Gratbahnen nach außen konvergieren. Das gilt beispielsweise für das Flächenstück $A_3 A_4$ des tetragonalen Prismas I. Stellung. Das ditetragonale Prisma würde im weiteren Verlaufe des Wachstums trotz größerer Geschwindigkeit gegenüber dem tetragonalen Prisma II. Stellung nicht verschwinden, weil die Gratbahnen nach außen divergieren. Das Auftreten einer oder mehrerer Flächenformen beim Wachstum hängt somit nicht nur von den absoluten Beträgen der Wachstumsgeschwindigkeiten ab, sondern auch von ihren Verhältnissen in verschiedenen Richtungen und den Neigungswinkeln dieser Richtungen. Immer jedoch müssen in diesen Richtungen Geschwindigkeitsminima vorhanden sein. An jedem Kristall lassen sich unendlich viele Flächenneigungen denken. Die Tatsache, daß die Kristalle im allgemeinen von einer endlichen, kleinen Zahl von Flächen umgrenzt sind, ist nur so erklärbar, daß in der Nähe der Geschwindigkeitsminima die Wachstumsgeschwindigkeit rasch ansteigt. Ob sie sich sprunghaft ändert und in unmittelbarer Nähe unendlich groß wird oder ob die Z-Punkte der Fig. 511 eine geschlossene (punktiert gezeichnete Kurve) bilden, ist noch nicht sichergestellt.

Im einzelnen ist das Wachstum eines Kristalles ein sehr komplizierter Prozeß. Um den Kristall bildet sich eine Oberflächenschicht, die in gewissem Sinne eine Mittelstellung zwischen Kristall und Lösung einnimmt. Dieser Oberflächenschicht wird eine umso größere Bedeutung zukommen, je kleiner der Kristall und je ruhiger die Lösung ist. In der übersättigten Lösung findet nach den Oberflächenschichten ein beständiger Diffusionsstrom statt. Da die Einordnung der Partikelchen aus der Oberflächenschicht in das Kristallgebäude verhältnismäßig rasch erfolgt, erscheint uns dann das Kristallwachstum als reiner Diffusionsprozeß. Ist ein Kristall von nur einer Flächenform begrenzt und O die Oberfläche, so ergibt sich nach der Diffusionsformel die Gewichtszunahme in der Zeiteinheit[1]) zu

$$\frac{dx}{dz} = k\,O\,(C - C_0).$$

In dieser Formel ist C die Konzentration der Lösung, C_0 die der Grenzschicht. k ist eine Konstante, die von der Beschaffenheit der Oberflächenschicht, d. h. beispielsweise ihrer Dicke, sowie der vektoriellen Geschwindigkeit abhängig ist. In k kommt die Eigenart der Fläche

[1]) dx = Gewichtszunahme für eine sehr kleine Zeitänderung dz; $\frac{dx}{dz}$ = Differentialquotient.

zum Ausdruck, die Diffusionsformel selbst umfaßt das eigentliche Problem der Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeiten von der Richtung nicht. Die Dicke der Schicht und damit auch k werden bereits durch den in der Lösung herrschenden Bewegungszustand, in Experimenten also durch die Rührgeschwindigkeit beeinflußt. Es ergibt sich daraus, daß in allen praktisch wichtigen Fällen der Wachstumsvorgang nicht nur von den individuellen Konstanten der Wachstumsgeschwindigkeiten, sondern auch von der Art der Materialzufuhr, den Diffusionsströmen usw. abhängig ist.

Eine Folge davon sind die Verzerrungen. Trotz gleichem Wert der Wachstumsgeschwindigkeiten gleichwertiger Flächen kann das reelle Wachstum ein verschiedenes sein, abhängig von der möglichen Materialzufuhr.

Die Richtungen der Wachstumsminima bleiben natürlich unverändert; der Ansatz von Stoff ist aber verschieden groß. Die Flächen einer Form besitzen dann zum Schluß nicht die gleiche Zentraldistanz. Die günstig gelegenen Flächen sind weiter nach außen gewandert als die ungünstig gelegenen. Der Kristall erscheint der in üblicher Weise gezeichneten Idealgestalt gegenüber verzerrt. Daß die Konstanz der Richtungen, die sich als Winkelkonstanz der Flächen zu erkennen gibt, die Gesetzmäßigkeiten auch in diesen von Natur aus häufigeren Fällen erkennen läßt, ist bereits früher erwähnt worden.

Währenddem die Richtungen der Minima von Wachstumsgeschwindigkeiten individuelle Konstanten einer Kristallart sind, variieren die absoluten Werte und infolgedessen deren Reihenfolge (geordnet nach zunehmender Größe der Geschwindigkeit) mit Temperatur, Druck und Zusammensetzung der Lösungen. Da, wie wir gesehen haben, die Reihenfolge der Werte die Art der Begrenzung fertiger Kristalle durch natürliche Flächen bestimmt, ergibt sich, daß die natürliche Ausbildungsweise von diesen Faktoren ebenfalls abhängig ist. Jeder Kristallart kommt eine gewisse Anzahl von Flächen zu, deren Normalen relative Geschwindigkeitsminima sind, und die infolgedessen die weitaus häufigsten durch Wachstum entstandenen natürlichen Begrenzungselemente darstellen. Welche von diesen Flächen aber nun entwickelt sind und welche besonders ausgeprägt hervortreten, hängt von den speziellen Bildungsbedingungen ab. Viele dieser Flächen besitzen, auf das Achsenverhältnis der einen bezogen, relativ einfache, ganzzahlige Indizes. Die verschiedenen Ausbildungen einer Kristallart, das heißt die verschiedenen Formen und Kombinationen, bezeichnet man als die verschiedenen Habituserscheinungen oder Trachten.

Tertsch definierte die Kristalltracht als die Summe bestimmter Flächenarten und ihrer charakteristischen Ausbildungsweise, hervorgerufen durch die Reaktion des wachsenden Kristalles auf die seine Bildung begleitenden chemischen und physikalischen Umstände. Vielleicht erweist es sich als zweckmäßig, nach einem Vorschlag von *Gross* zwischen Habitus und Tracht eine feinere Unterscheidung zu machen. Als Trachten würde man die verschiedenen Ausbildungsweisen bezeichnen, die das Resultat der mehr oder weniger zufälligen äußeren Beschränkungen und Begünstigungen der Materialzufuhr

bezw. Wärmeströmung sind. Der Kristallhabitus wäre die Folge der gesetzmäßigen Beeinflussung der physikalisch-chemischen Größen auf die Wachstumsminima. Zu jedem Habitus würden dann noch verschiedene Trachten gehören, ideale oder mehr einseitige bezw. verzerrte Entwicklungen.

Daß ein und dieselbe Kristallart verschiedenen Habitus besitzen kann, ist eine wohlbekannte Erfahrungstatsache. Bereits auf Seite 15 sind verschiedene Habitusbilder von Calcit zusammengestellt worden. Der Mineraloge weiß auch, daß manche Habitusbilder für bestimmte Fundorte direkt typisch sind, daß man oft an der Ausbildungsweise der Kristalle die Herkunft erkennen kann. Hier zeigt sich der Einfluß der örtlich wechselnden Faktoren (Temperatur, Druck, Zusammensetzung der Lösungen). In anderen Fällen ist eine gewisse Habitusübereinstimmung für einen größeren Bereich von Temperatur-Druck- und Konzentrationsbedingungen charakteristisch, so daß unter nur ähnlichen Bedingungen das Mineral in der gleichen Ausbildungsweise erscheint.

Kalifeldspat, das monokline Mineral von der Zusammensetzung $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$, tritt beispielsweise in den Zerrklüften der Alpen, wo es aus wässerigen, erhitzten Lösungen gebildet wurde (hydrothermal), meistens in der Form der Fig. 186 Seite 115 auf, also mit den Formen ⟨110⟩, ⟨001⟩, ⟨$\bar{1}$01⟩; seltener und nur untergeordnet sind ⟨130⟩ und ⟨010⟩ vorhanden. Es wird in dieser Ausbildung Adular genannt. In den Pegmatiten und den Drusenhöhlen von Graniten findet man dagegen vorwiegend eine der Fig. 185 auf Seite 115 entsprechende Ausbildung. ⟨010⟩ ist nun eine durchaus wichtige Fläche. ⟨$\bar{2}$01⟩, ⟨021⟩, ⟨11$\bar{1}$⟩ sind nicht selten. Manchmal, besonders in Gesteinen (Granit, Quarzporphyre usw.), ist die Tracht insofern abweichend, als ⟨001⟩ und ⟨010⟩ die stärkst entwickelten Flächen darstellen (Streckuung nach der a-Achse). Dies ist der sogenannte gemeine Orthoklas.

Der Kalifeldspat in jungvulkanischen Gesteinen, mit meist glasigem Aussehen und oft auch anderer optischen Orientierung (siehe Seite 235), ist nicht selten tafelig nach ⟨010⟩ (wie Fig. 187 zeigt) oder tafelig nach der Basis. Er wird Sanidin genannt. Man erkennt hier auch, wie die Namengebung in der Mineralogie wenig einheitlich ist. Adular, Sanidin, Orthoklas sind nur verschiedene Habitusentwicklungen ein und derselben Kristallart, die hier im Gegensatz zur ülichen Gepflogenheit verschiedene Namen erhalten haben.

Da der Habitus in gesetzmäßiger Weise von den Bildungsbedingungen abhängig ist, ist das Studium der verschiedenen Formentwicklungen besonders interessant und aufschlußreich. Zwei Untersuchungsmethoden müssen sich hierbei kombinieren, die experimentelle und die statistische. Beide benötigen die Möglichkeit einer objektiven Darstellung des Habitus. Sie wird gewonnen, wenn man die jeweiligen Entfernungen der Flächen vom Kristallkeimpunkte, die Zentraldistanz, messen kann. Man erhält dadurch direkt die Verhältnisse der reellen Wachstumsgeschwindigkeiten. Das Schwierigste daran ist die Bestimmung des Keimpunktes oder Ursprungspunktes (Urpunktes). Bei Kristallen, die frei schwebend gebildet werden, wird man diesen Punkt mit dem Schwerpunkt beziehungsweise — bei nicht verzerrten Kristallen — dem Zentralpunkt zusammenfallend ansehen müssen. Bei auf einer Fläche

aufgewachsenen Kristallen wird der Keimpunkt im allgemeinen auf der Auflagerungsfläche in deren Zentrum anzunehmen sein.

Meistens interessieren uns nicht die absoluten Zentraldistanzen, sondern die relativen Werte der Wachstumsgeschwindigkeit. Um diese zu erhalten, dividiert man die gemessenen Werte durch die Größe des Radius einer mit dem Kristall inhaltsgleichen Kugel.

Daß man dabei bei gleichem Fundort trotz verschiedener Kristallgröße oft ganz übereinstimmende Resultate bekommen kann, mag ein von *Neugebauer* angeführtes Beispiel zeigen. Zwei Orthoklase von 29,1 und 4,17 cm^3 Inhalt zeigten für ⟨010⟩, ⟨001⟩, ⟨$\bar{2}$01⟩ folgende gemessene Zentraldistanzen Zd, aus denen sich die relativen Zentraldistanzen (Rel. Zd.) berechneten.

	Zd		Rel. Zd	
	V = 29,1	V = 4,17	Rad. = 1,9074	Rad. = 0,9387
(010)	1,275 cm	0,660 cm	0,668	0,661
(001)	1,170 cm	0,615 cm	0,616	0,616
($\bar{2}$01)	2,560 cm	1,285 cm	1,342	1,284

Man müßte nun, um den Gesamthabitus eines Minerals von einem bestimmten Fundort festzustellen, möglichst viele derartige Werte relativer Zentraldistanzen von Flächen messen und statistisch nach der Häufigkeit zusammenstellen. Dadurch läßt sich von dem speziellen Vorkommnis ein objektives Bild erhalten. Man ordnet dann die Flächen nach ihrer Wichtigkeit, d. h. Ausdehnung und Häufigkeit, und erhält so eine für das Vorkommen typische Flächenreihe. Eine Dreiteilung der Flächen in 1. herrschende (dem Kristall den Habitustypus gebende), 2. mittlere (noch zum Charakter der Kombination gehörende) und 3. untergeordnete (für das Habitusbild unwesentliche) hat *Goldschmidt* vorgeschlagen. Eine sorgfältige Prüfung zeigt nicht selten, daß schon an ein und demselben Vorkommnis gewisse Abnormitäten mit der Zusammenkristallisation ganz bestimmter Mineralien verbunden sind.

Ein Beispiel möge dies erläutern. Vom Maigelstal im St. Gotthardgebiet (Schweiz) ist ein Granatvorkommnis (Hyazinth von Disentis) bekannt, in dem die Granaten meistens mit den Formen ⟨110⟩ und ⟨211⟩ ausgebildet sind. 1357 Granaten wurden auf die Anwesenheit der Flächenform ⟨211⟩ geprüft. Sie entstammten 3 Aufsammlungen, der sogenannten Wisersammlung (α), der Schausammlung der technischen Hochschule in Zürich (β) und einer eigenen Sammlung (γ). In der letzteren wurden beim Sammeln absichtlich Drusenstücke mit Quarzauskristallisation bevorzugt. Das Resultat der statistischen Untersuchung ist folgendes:

Gesamtzahl der untersuchten Kristalle	Zahl der Kristalle ohne ⟨211⟩
α 450	12 = 2,67 %
β 526	13 = 2,47 %
γ 381	61 = 6,25 %

Eine Prüfung der Resultate nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung zeigt, was ja auch schon so ersichtlich ist, daß die dritte Kollektivgemeinschaft hinsichtlich der Häufigkeit von ⟨211⟩ ganz aus der Reihe fällt. Eine genauere Untersuchung der Stücke macht es sehr wahrscheinlich, daß das Fehlen der Fläche (211) im Zusammenhang mit der Quarzausscheidung, d. h. dem lokalen Reichtum der Lösungen an SiO_2, steht.

Die statistische Auswertung der Habitusverhältnisse wird von außerordentlicher Bedeutung beim Vergleich verschiedener Vorkommnisse sein, nur muß sie von experimentellen Studien begleitet werden, die gestatten, die Unterschiede genetisch zu erklären.

Derartige Versuche sind in der letzten Zeit mehrfach ausgeführt worden. Sie haben gezeigt, daß von ganz besonderem Einfluß auf die Habitusentwicklung die sogenannten Lösungsgenossen sind, das heißt die in den kristallbildenden Lösungen vorhandenen übrigen Bestandteile.

Steinsalz (NaCl) kristallisiert beispielsweise aus reinen wässerigen Lösungen ausschließlich als Würfel aus. Bei Harnstoffzusatz (der gleichzeitig die Löslichkeit von NaCl erhöht) bildet sich auch das Oktaeder. Bei konstantem Harnstoffgehalt ist das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten von Oktaeder und Würfel in wenig übersättigten Lösungen konstant. Mit zunehmendem Harnstoffgehalt ändert es sich gesetzmäßig zugunsten geringerer Wachstumgeschwindigkeit des Oktaeders *(Fastert)*.

Bei derartigen experimentellen Untersuchungen ist man zur Aufstellung einiger Begriffe gekommen, die noch erklärt werden müssen.

Als Endkörper des Wachstums in einer bestimmten Lösung bezeichnet man diejenige Form, welche beim Einsetzen in die übersättigte Lösung weiterwächst, ohne, bei im übrigen konstanten Bedingungen, ihren Flächenbestand zu vermehren oder zu verringern. Die Gratbahnen müssen also nach außen divergieren. Man kann den Begriff auch enger fassen und verlangen, daß die Gesamtform beim Wachstum sich ähnlich bleibt *(Groß)*. Durch den Endkörper ist die Wirkung einer Lösung auf die Wachstumserscheinungen definiert.

Virtuelle Flächen *(Becke, Johnsen)* sind Ebenen, die man sich als Tangentialebenen an die Kanten und Ecken des Kristalles gelegt denken kann (z. B. senkrecht auf die Normalen der Kanten). Wir haben beispielsweise gesehen, daß in der Fig. 511 die Fläche des tetragonalen Prismas I. Stellung bei 3 verschwindet und einer Kante Platz macht. Die virtuelle Fläche (110) wäre jetzt die Tangentialebene an diese Kante, und ihre Zentraldistanz ließe sich messen. Durch das besonders von der Übersättigung abhängige Vorauseilen des Wachstums der Ecken und Kanten entstehen baumartige, ästige, dendritische Gebilde oder sogenannte gestrickte Formen. Die kleinsten Kristallindividuen heißen Kristallite oder Mikrolithe. Sie sind kugelig, stäbchenförmig, keulig oder ästig.

Die Untersuchungen von *Marc* haben ferner noch eine allgemeine Beziehung enthüllt. Es hat sich herausgestellt, daß die Habitusbeeinflussung durch Lösungsgenossen besonders groß ist, wenn die betreffenden Stoffe (z. B. Farbstoffe) vom Kristall adsorbiert werden. Es hängt dies natürlich mit der Existenz der an der Kristallfläche haftenden Adsorptionsschicht zusammen. Die adsorbierten Stoffe üben eine bremsende Wirkung auf das Wachstum aus, die wie die Adsorption selbst eine Funktion der Flächenrichtung ist.

Den Wachstumserscheinungen durchaus in Parallele zu stellen sind die Lösungserscheinungen. Es handelt sich gewissermaßen nur um ein negatives Wachstum. Auch die Auflösungsgeschwindigkeit ist daher eine Funktion der Richtung, und es ist wahrscheinlich, daß Lösungs- und Wachstumsminima miteinander übereinstimmen.

Auch hier kann man von Endkörpern der Lösung sprechen; diese Endkörper sind aber jetzt bei endlich ausgedehntem Kristall von der Ausgangsform abhängig. Über die Unterschiede in den Lösungsgeschwindigkeiten mögen einige experimentell gefundene Zahlenbeispiele Aufschluß geben.

Poppe fand, ausgehend von Kombinationen von Würfeln mit Rhombendodekaedern, für Steinsalz bei 30° folgende Auflösungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Untersättigung (wässerige Lösung).

Untersättigung, d. h. Differenz der Anfangskonzentration der Lösung gegenüber der Sättigungskonzentration	v für (001)	v für (110)	$\frac{v(001)}{v(110)}$
0,5 %	0,185	0,209	0,896 ± 0,020
1 %	0,509	0,540	0,945 ± 0,011
2 %	1,009	1,006	1,003 ± 0,010

Wie zu erwarten ist, haben bei stärkerer Untersättigung die individuellen Eigenheiten der Flächen untergeordnete Bedeutung.

Hamberg hat, indem er mäßig verdünnte Salzsäure auf Kalkspat ($CaCO_3$) einwirken ließ, bei 15° folgende Relativwerte für die Lösungsgeschwindigkeiten der Flächen bekommen:

$$(10\bar{1}1)\ (02\bar{2}1)\ (10\bar{1}0)\ (0001)\ (01\bar{1}2)\ (10\bar{1}4)\ (20\bar{2}1)$$
$$159 : 149 : 335 : 551 : 580 : 740 : 726$$

Becke fand, daß die Lösungsgeschwindigkeiten von (100):(111):(110) des Fluorits (CaF_2) in Sodalösungen sich verhalten wie 2,29:1,74:1; in Salzsäurelösungen aber wie 1,00:2,65:4,45.

Bei der Auflösung werden somit im allgemeinen die Kanten virtueller Flächen natürlich gewachsener Kristalle stärker angegriffen als die Flächen. Es tritt im Anfang eine Verrundung ein (Korrosion, korrodierte Kristalle). Ziemlich ebene derart entstandene Abstumpfungsflächen an den Kanten werden Prärosionsflächen genannt.

Schnorr gibt folgendes Beispiel der Veränderung der Kristallform durch Auflösung an. Ein Steinsalzwürfel in einer um 0,25 % untersättigten Kochsalzlösung mit

$5^{0}/_{0}$ Harnstoffzusatz bildet zunächst durch Auflösung an den Würfelkanten Flächen eines Tetrakishexaeders aus (Fig. 512a). Sie vergrößern sich auf Kosten der Würfelflächen, bis diese verschwinden (Fig. 512b). Nun beginnen an den Ecken Ikositetraederflächen zu erscheinen (Fig. 512c), die die Tetrakishexaederflächen zurückdrängen (Fig. 512d). Das Ikositetraeder hat scharfe Kanten, aber doppelt gekrümmte Flächen.

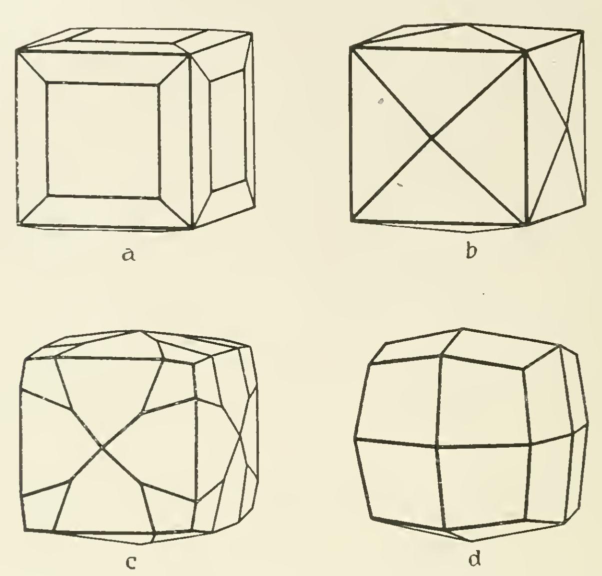


Fig. 512. Erscheinungen beim Auflösen eines Steinsalzwürfels in $5^{0}/_{0}$ Harnstofflösung (nach *Schnorr*).

Am übersichtlichsten sind Versuche an Kugeln, die aus den Kristallen geschnitten werden *(Lavizzari, Goldschmidt* usw.). Die Stellen größter Lösungsgeschwindigkeit treten hierbei als matte Abplattungen

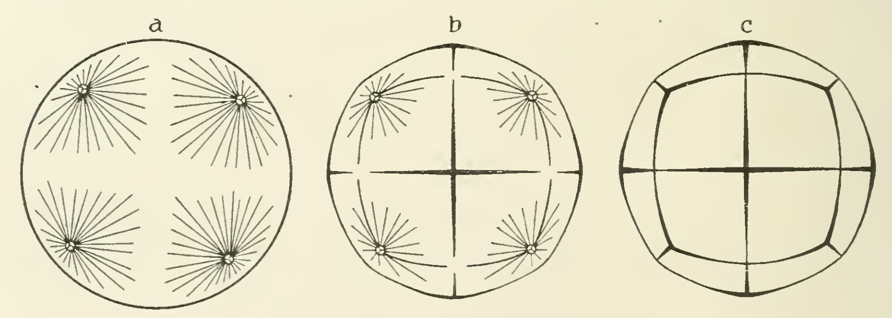


Fig. 513. Erscheinuugen beim Auflösen einer Steinsalzkugel in $5^{0}/_{0}$ Harnstofflösung (nach *Schnorr*).

hervor, bis schließlich eine Form entsteht, die an einen sehr kombinationsreichen Kristall erinnert.

In der gleichen Lösung, dereu Zusammensetzung vorhin erwähnt wurde, hat *Schnorr* Kugeln von Steinsalz der Auflösung unterworfen. An den Polen der Oktaeder-

flächen entstanden zunächst dreiflächige Ätzgrübchen, die radialstrahlig als Rinnen um die Pole gruppiert waren. An den Polen der Würfelflächen blieben Kanten zurück. Die Ätzgrübchen verschwanden dann nach und nach, es entstand ein Ikositetraeder mit gerundeten Flächen (siehe Fig. 513). Daß die Form der Ätzgrübchen, und, wie wir jetzt sehen, auch ihre erste Anordnung bei kugeligem Ausgangsgebilde über die Kristallsymmetrie Auskunft geben, ist bereits Seite 111 erwähnt worden.

Nacken erhielt beispielsweise beim Ätzen einer β-Quarzkugel bei 30° durch Flußsäure die aus Fig. 514a hervorgehende Verteilung der Ätzeindrücke. (Kugel von oben senkrecht zur c-Achse gesehen). Der trigonale Charakter ist gut erkennbar. Die Verteilung wird oberhalb 575° hexagyrisch, der Umwandlung von β- in α-Quarz entsprechend. Das Auftreten neuer Digyren in der Äquatorialebene ist auch aus der Verteilung der Ätzeindrücke in der Äquatorzone erkenntlich (Fig. 514b und Fig. 515).

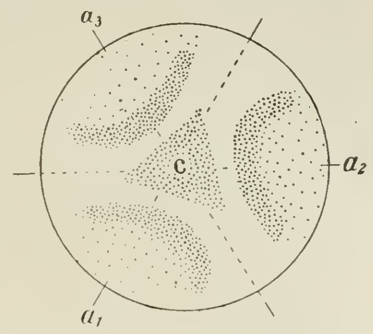


Fig. 514a. Verteilung der Ätzfiguren auf einer Kugel von β-Quarz (nach *Nacken*). Von oben in Richtung der c-Achse gesehen.

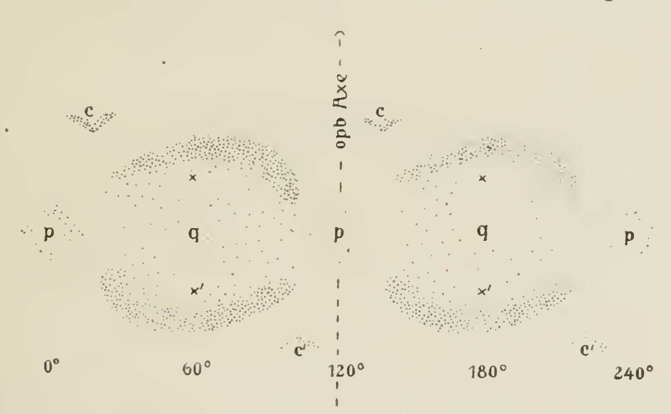


Fig. 514b. Wie Fig. 514a. Längs der Äquatorial-(a-Achsen)-Ebene.

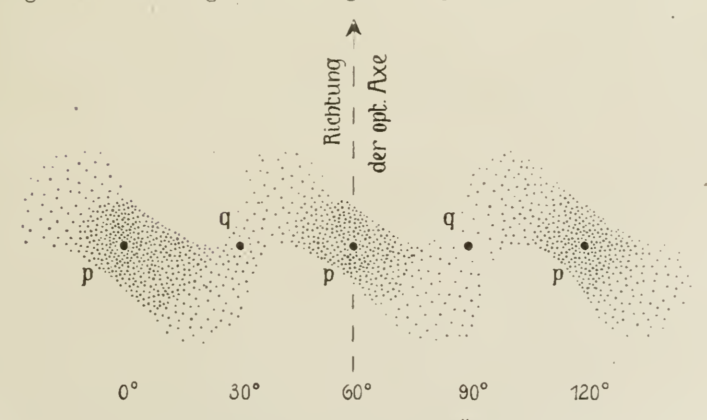


Fig. 415. Verteilung der Ätzfiguren längs der Äquatorialebene von α-Quarz (nach *Nacken*).

Die Ätzfiguren (zu deren Erforschung u.a. *Baumhauer*, *Becke*, *Johnsen* und *Groß* beigetragen haben) sind die Folgen kleiner äußerer Inhomogenitätsstellen, an denen der Lösungsvorgang zunächst einsetzt. Auf Flächen mit kleiner Lösungsgeschwindigkeit entstehen meist Ätzgrübchen, auf Flächen mit größerer Lösungsgeschwindigkeit bleiben Erhabenheiten, Ätzhügel, stehen, während der allgemeine Abtrag ein größerer ist.

Ausschlaggebend für den Verlauf des Ätzvorganges sind die Verhältnisse der Lösungsgeschwindigkeiten der Hauptfläche zu denen der benachbarten Flächen, die infolge der Inhomogenitäten ins Spiel der Erscheinungen treten können.

Ein denkbarer Ätzvorgang ist nach *Groß* in Fig. 516 dargestellt. A_1—A_5 ist die Ausgangsfläche, die durch eine keilförmige Diskontinuität unterbrochen ist.

Das Ätzmittel greift zunächst die Ecken A_2 A_4 an und bildet so Flächen größter Lösungsgeschwindigkeit. Es greift immer tiefer ein, bis in der Tiefe schließlich eine Fläche minimaler Lösungsgeschwindigkeit parallel der Ausgangsfläche sich bildet und die Grube sich verbreitert. Da die zuerst gebildeten Flächen als benachbarte zu einer Hauptfläche allgemeinste Lage besitzen (Vizinalflächen), gehorcht ihre Verteilung immer dem wirklichen Symmetriegesetz und läßt so die Flächensymmetrie erkennen.

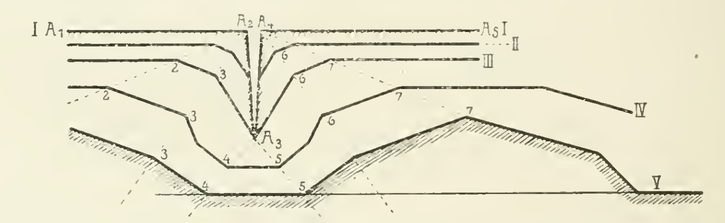


Fig. 516. Entstehen von Ätzgrübchen bezw. Ätzhügeln (nach *Groß*).

Natürliche Ätzfiguren findet man sehr häufig an Kristallen, die in einem späteren Stadium von ungesättigten Lösungen angegriffen wurden. Jedes Ätzmittel besitzt individuellen Charakter. Besonders interessant ist die Untersuchung der Lichtreflexe dieser Vizinalflächen *(Goldschmidt)*. Es entstehen Lichtfiguren, welche die Flächensymmetrie ebenfalls zum Ausdruck bringen.

Wenn wir nun nach dem Zusammenhang zwischen Anisotropie der Wachstums- und Lösungsgeschwindigkeiten und der Kristallstruktur fragen, so muß zunächst die spezielle Wirkung verschiedener Lösungsgenossen außer Betracht bleiben. Es ist statistisch an möglichst verschiedenen Vorkommnissen mit möglichst verschiedenen Bildungsweisen festzustellen, ob eine allgemeine Reihenfolge der Wachstumsflächen einer Kristallart in bezug auf ihre Wichtigkeit erkennbar ist. Im allgemeinen ist dies der Fall. Es scheint eine von der Struktur der Kristalle abhängige Reihenfolge der Wachstumsminima zu geben, die durch die einzelnen Bildungsumstände nur in relativ geringem

Maße spezialisiert wird. Die verschiedenen Habitusentwicklungen und Trachten lassen sich selbst wieder als Sonderfälle aus einem allgemeinen „Idealhabitus" ableiten. Da zweifellos die Größe der Wachstumsgeschwindigkeit nicht eine einfache, stetige Funktion des Richtungswinkels darstellt, sondern da hart nebeneinander ausgesprochene Minima und Maxima vorkommen, hat man seit *Bravais* eine enge Beziehung zwischen Massenverteilung und Wachstumsgeschwindigkeit angenommen. Denn, wie wir früher gesehen haben, ist die Massenverteilung eine ganz typisch diskontinuierliche Richtungsfunktion, so

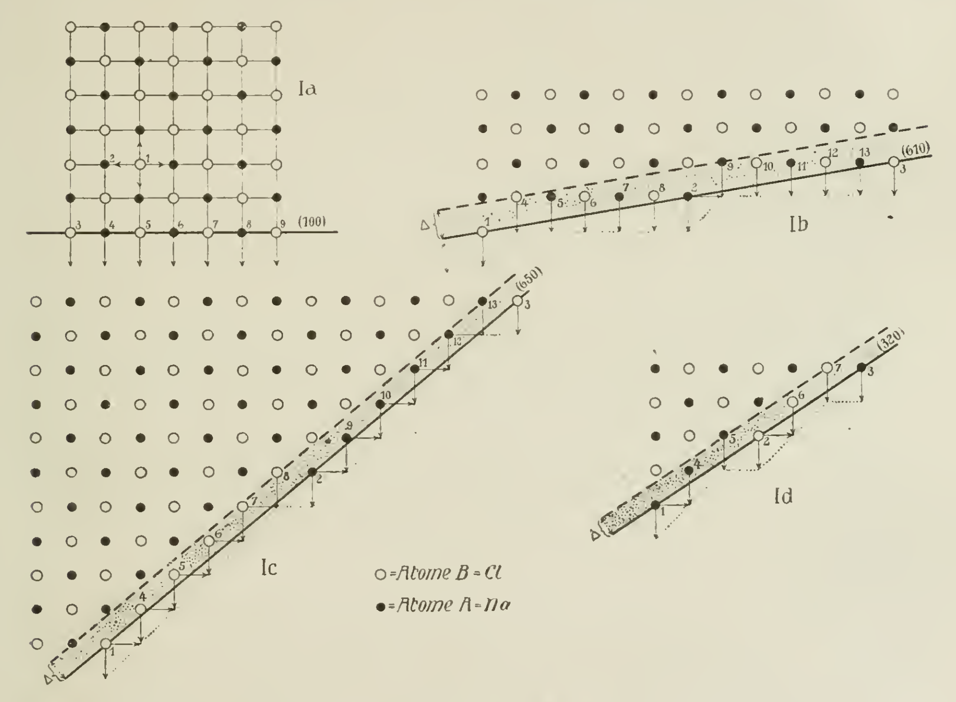


Fig. 517. Struktur von Steinsalz. Anordnung der Massenpunkte auf einer Ebene (001). Spuren von Grenzflächen sind eingezeichnet. Innerhalb der punktierten Streifen sind die Massenteilchen noch nicht abgesättigt.

lange wenigstens, als man sich die Massenteilchen in Punkten lokalisiert denken kann. Im speziellen gilt dies auch für die Belastungen der Ebenen. Und wenn man berücksichtigt, daß die Großzahl der wichtigsten natürlichen Kristallflächen einer Art aufeinander bezogen relativ einfache rationale Indizes besitzen, führen die Darlegungen von Seite 67 zu der Vermutung eines Parallelismus zwischen der Belastung der Ebenen mit Massenschwerpunkten und ihrer Wichtigkeit als natürliche Flächen. Es würden darnach im großen und ganzen stark belastete Flächen geringe Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen. Eine

andere Überlegung führt dazu, eine Beziehung zwischen der Valenzverteilung und dem Wachstumsvorgang anzunehmen. Betrachten wir die Struktur des Steinsalzes (NaCl) unter der Annahme, daß tatsächlich den kürzesten Abständen zwischen den beiden Ionen die Eigenschaften von Valenzbindungen zukommen. In Ia (Fig. 517) erscheinen dann Cl-Ion 1 oder Na-Ion 2 koordinativ völlig abgesättigt, während alle auf der Grenzebene 3—4—5—6—7—8—9 liegenden Massenteilchen freie Valenzen nach außen strahlen. Deshalb gerade findet ja das Wachstum statt und lagern sich immer neue Teilchen an.

Die Grenzebene würde in Ia durch (100) gebildet. In Ib ist es (610), in Ic (650), in Id (320). In den drei letztgenannten Fällen sind die noch nicht abgesättigten Teilchen auf ganze Schichten verteilt und die Dicke dieser „strukturellen" Übergangsschichten ist eine gesetzmäßige, berechenbare Funktion von der Flächenlage[1]. Es ist sehr wahrscheinlich, daß gerade die Dicke Δ dieser Schichten mit der Größe der Wachstumsgeschwindigkeiten v in Richtung senkrecht dazu im Zusammenhang steht. Die Dicke der Schichten selbst ist wieder eine Funktion der Belastungsverhältnisse. Nimmt man jedoch an, daß bei größerem Δ auch v größer werde, so erhält man oft von der einfachen Belastungsreihenfolge abweichende Folgen, die dann gerade Vizinalflächenbildungen und auf ihnen beruhende Kombinationsstreifungen verständlich machen.

Wie dem sei, die eine oder andere Annahme würde dazu führen, jeder Struktur ganz bestimmte Reihenfolgen der Flächenhäufigkeit beizuordnen, die nach einem bestimmten arithmetisch-geometrischen Typus gebaut sind. Derartige Gesetzmäßigkeiten sind nun in der Tat oft beobachtet worden.

Eine von diesen Regeln wird ausgedrückt durch die sogenannte Komplikationsregel *(Junghann, Goldschmidt)*. Sie lautet: Je einfacher die arithmetische oder geometrische Ableitung ist, mit Hilfe derer eine fünfte Fläche aus vier häufigen Grundflächen ableitbar ist, umso häufiger kommt diese mit jenen vor. Sind (hkl) und (h′k′l′) zwei Flächen, so besitzt die in der gleichen Zone liegende, die Kanten der ersten zwei Flächen abstumpfende Fläche das Symbol $h = h + h'$; $k = k + k'$; $l = l + l'$.

Indem man in einer Zone dieses einfache Verfahren fortsetzt, erhält man aufeinanderfolgende Reihen von neuen Flächen, und die Rangordnung ist nicht selten dieser Reihenentwicklung entsprechend.

So ist in Fig. 518a die Rangordnung durch die Aufeinanderfolge der Zeilen I, II, III, IV dokumentiert. Dem kann bei einfacher Punkt-

[1]) Wie in Wirklichkeit diese Übergangsschichten beschaffen sind, ist eine Frage für sich. Die Massenteilchen werden in ihnen auch freier beweglich sein als im Kristallinnern.

anordnung direkt die Belastungsreihenfolge entsprechen. Liegt beispielsweise ein einfaches Würfelgitter vor, so sind die Netzdichten oder Belastungen der Ebenen durch die in Fig. 518b gegebenen Ordinaten für die Zone (100) : (010) bestimmt. Den konstruktiven Ausdruck erhalten die Komplikationsregeln in der Konstruktion der Schnittpunkte der Sinuskurven von der Spitze einer Ordinate zu dem Fußpunkt der einer anderen

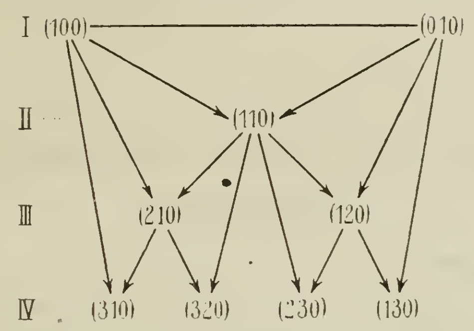


Fig. 518a. Schematische Darstellung der Komplikationsregel.

Fläche. Für einige Flächen ist die Konstruktion nach *Groß* in der Fig. 518b ausgeführt. Aber die individuelle Eigenart der Raumsysteme oder Punktanordnungen kann auch andere Reihenfolge bestimmen, beispielsweise von der Art, daß in einer Zone Flächen mit einem bestimmten geradzähligen Index oder mit der Summe zweier Indizes als gerade Zahl bevorzugt sind.

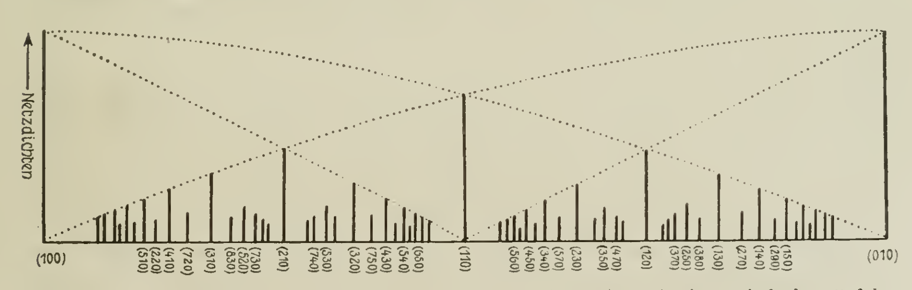


Fig. 518b. Belastungen (Netzdichte) in der Zone (100)/(010) eines einfach würfelförmigen Gitters (nach *Groß*).

Baumhauer fand beispielsweise am Jordanit ($[As_2S_7]Pb_4$) in einer Zone folgende Flächen

$$\begin{matrix} \langle 140\rangle & \langle 270\rangle & \langle 130\rangle & \langle 250\rangle & \langle 120\rangle & \langle 230\rangle & \langle 110\rangle & \langle 210\rangle & \langle 100\rangle \\ 5 & 9 & 4 & 7 & 3 & 5 & 2 & 3 & 1 \end{matrix}$$

Die Indizessumme steht unter dem Symbol, es scheint, als ob hier die Summe als ungerade Zahl bevorzugt ist, fehlen doch die Summenzahlen 6 und 8, während 5, 7, 9 vorhanden sind. Die Reihe läßt sich

ableiten, indem man zu jedem Symbol die Indizes (010) addiert[1]). Es wird eine der schönsten Aufgaben moderner Kristallographie sein, die Beziehungen zwischen Struktur und Form klarzustellen, derartige Gesetzmäßigkeiten der Formentwicklung auf die innere Struktur zurückzuführen.

II. Allgemeine Lehre von den sogenannten amorphen Mineralien

Ist eine Schmelzlösung vollständig zu Kristallen erstarrt, so ist aus einem homogenen System ein heterogenes geworden. Betrachten wir die Schmelze, nachdem von der sich zuerst ausscheidenden Kristallart eine große Zahl von Kristallen gebildet worden ist, die (bei ähnlichem spezifischem Gewicht, gleichmäßiger Abkühlung und erheblicher Viskosität der Lösung) unregelmäßig darin verteilt sind. Das System ist in diesem Moment heterogen zweiphasig. Die kristallisierte Phase ist, den ausgewachsenen Kristallkeimen entsprechend, in eine Reihe von Einzelindividuen (Teilchen) getrennt, die vollständig von Lösung umgeben sind. Ein derartiges heterogenes System nennt man dispers. Die zerteilte, kristallisierte Phase ist die disperse Phase, das Lösungsmittel ist das Dispersionsmittel.

Verfolgen wir nun die Entstehungsgeschichte eines derartigen, deutlich dispersen Systemes nach rückwärts. Jeder Einzelkristall hat durch Wachstum seine jetzige, makroskopisch erkennbare Größe gewonnen. Die Dispersität muß offenbar schon lange vor der Erkennbarkeit der einzelnen Teilchen der dispersen Phase bestanden haben. Mit unbewaffnetem Auge können wir in normaler Sehweite höchstens noch die Entfernung zweier einen Abstand von $730000 \cdot 10^{-8}$ cm besitzenden Punkte als solchen erkennen. Auf eine solche Strecke kommen mehr als 10^5 Molekül- oder Atomabstände, auf einen würfelförmigen kleinsten Kristall von diesen Dimensionen somit über 10^{15} Moleküle. Die Kristalle haben sich vor Sichtbarwerden als disperse Phase gebildet, es lag schon vorher ein disperses System vor, lediglich mit bedeutend kleinerer Teilchengröße der dispersen Phase (größerem Dispersitätsgrad).

[1]) Ohne zunächst die Indizes relativ prim. zu machen. Beispielsweise: $\langle 200\rangle + \langle 010\rangle = \langle 210\rangle$, $\langle 210\rangle + \langle 010\rangle = \langle 220\rangle = \langle 110\rangle$ usw.

Die Vorgänge in dem makroskopisch nicht mehr erkennbaren heterogenen System sind aber gerade für die Erkennung des Wesens der Kristallisation wichtig.

Das Mikroskop gestattet uns zunächst, die Grenzen der Sichtbarkeit bedeutend herabzusetzen. Unter Apertur eines Objektivsystemes des Mikroskopes versteht man das Produkt aus Brechungsexponent und dem Sinus des halben Öffnungswinkel der Objektivlinse $a = n \sin \frac{\alpha}{2}$. Dann gilt für senkrechte Beleuchtung, daß zwei Punkte bei Benützung einer Lichtwellenlänge λ eben noch getrennt werden, wenn ihr Abstand $\delta = \frac{\lambda}{a}$ ist.

Bei schiefer Beleuchtung braucht im günstigsten Falle δ nur gleich $\frac{\lambda}{2\,a}$ zu sein. Um δ möglichst klein zu machen, muß λ möglichst klein, a möglichst groß sein.

Mit *Köhlers* Kadmium-Magnesiumlicht läßt sich λ auf $2750 \cdot 10^{-8}$ cm herabsetzen. Mit Linsen aus Bergkristall und einer Immersionsflüssigkeit von Glyzerin läßt sich a = auf 1,3 erhöhen (für Trockensysteme meist unter 1,0). Dann sind bei schiefer Beleuchtung noch δ von $1100 \cdot 10^{-8}$ cm erkennbar. Unterhalb dieser Grenze ist auch mit dem Mikroskop eine objekttreue Abbildung nicht mehr möglich. Hingegen können wir mit Hilfe des Ultramikroskopes von *Siedentopf* und *Zsigmondy* noch bei kleinerer Teilchengröße der dispersen Phase wenigstens das Vorhandensein eines dispersen Systemes erkennen. Teilchen, deren Dimensionen unter der Lichtwellenlänge sind, werden beim Auftreffen von Lichtstrahlen selbstleuchtend, indem sie nach allen Seiten des Raumes Beugungsstrahlen aussenden. Man läßt auf ein disperses System mit submikroskopischer Teilchengröße seitlich einen intensiven Lichtkegel auftreffen, der nicht direkt in das durch ein Mikroskop beobachtende Auge gelangt. Nur die von jedem einzelnen Teilchen ausgehenden Beugungsstrahlen gelangen ins Auge, sie werden vorher durch ein Linsensystem gesammelt und geben so für ein jedes Teilchen ein helles Beugungsbildchen auf dunklem Grund. Umso kleinere Teilchen können sichtbar gemacht werden, je heller die Lichtquelle, also auch die Intensität der abgebeugten Strahlen ist. Die hellste Lichtquelle ist das Sonnenlicht, ihr am nächsten kommt Licht von Bogenlampen. Die Intensität der gebeugten Strahlen ist außerdem von der Teilchengröße und der Differenz zwischen den Brechungsindizes der dispersen Phase und des Dispersionsmittels abhängig. Sie nimmt mit dem Quadrat des Teilchenvolumens beziehungsweise der 6. Potenz des Radius zu. Stoffe mit hohem Brechungsindex geben größere Helligkeit, so lassen sich bei Anwendung von Sonnenlicht im Ultramikroskop Goldteilchen in wässeriger Lösung bis zu $60 \cdot 10^{-8}$ cm sichtbar machen, organische Teilchen aber nur etwa bis $300 \cdot 10^{-8}$ cm. (Die Zahlen geben immer die Durchmesser an.)

Man nennt Teilchen von mikroskopischen Dimensionen bis zu $1000 \cdot 10^{-8}$ cm Mikronen, Teilchen von $1000 \cdot 10^{-8}$ cm bis zu Molekülgrößen Ultramikronen, und zwar Submikronen, wenn sie im Ultramikroskop sichtbar werden, Amikronen, wenn ihre Existenz nicht direkt nachweisbar ist. Die Vergrößerung des Dispersitätsgrades führt uns schließlich zu der als homogen angesprochenen Lösung, in der die einzelnen Moleküle nicht mehr zu größeren Agglomeraten vereinigt sind oder in der die Kristallisation noch nicht begonnen hat. Die echte Lösung mit Molekül- oder Ionenteilchen erscheint in diesem Sinne als disperses System mit maximalem Dispersitätsgrad. Die übliche Bezeichnung der Systeme mit zunehmendem Dispersitätsgrad ist daher die folgende:

Dispersionen	Dispersoide	maximaldisperse Systeme
Teilchengröße über $1000 \cdot 10^{-8}$ cm Durchm. Grobe Dispersionen: Teilchengröße über 2 Millionen $\cdot 10^{-8}$ cm (über 0,2 mm). Mikronen-Dispersionen: a) Mittlere Dispersionen: Teilchengröße von $2000000 \cdot 10^{-8}$ bis $200000 \cdot 10^{-8}$ cm. b) Feine Dispersionen: von 200000 bis $20000 \cdot 10^{-8}$ cm Teilchengröße. c) Feinste Dispersionen: von $20000 \cdot 10^{-8}$ cm bis $1000 \cdot 10^{-8}$ cm Teilchengröße.	Teilchengröße von $1000 \cdot 10^{-8}$ cm bis ca. $10 \cdot 10^{-8}$ cm, das heißt bis zu molekularen Dimensionen (Ultramikronen). Derartige disperse Systeme heißen auch Kolloide.	Echte Lösungen. Molekelgröße: meist um $1-10 \cdot 10^{-8}$ cm, bei organischen Molekülen aber bis $250 \cdot 10^{-8}$ cm und darüber.

Man hat lange die Vorgänge in dispersoiden Systemen unberücksichtigt gelassen, so daß *Wo. Ostwald* mit Recht von der Welt der vernachlässigten Dimensionen sprechen konnte. Heute befaßt sich ein besonderer Zweig der Chemie und Physik, die Kolloidchemie (Dispersoidchemie, Kapillarchemie) mit derartigen Systemen, und auch die Mineralogie (besonders durch *F. Cornu*) hat begonnen, Erscheinungen dieser Art in ihrem Gebiet größere Aufmerksamkeit zu schenken.

Wie wichtig die dispersoidchemische Betrachtung für eine Reihe mineralogisch bedeutsamer Phänomene ist, möge in folgendem an einigen Beispielen gezeigt werden.

A. Die Gläser

Bereits zu Anfang (Seite 9) ist bemerkt worden, daß wir uns im Gas- oder Flüssigkeitszustand die Moleküle in ständiger Bewegung denken müssen, sie prallen dabei zusammen, werden vom geradlinigen Weg abgelenkt, so daß sie zickzackartige Bahnen einschlagen. Durch dieses Zusammentreffen und Wiederabstoßen durchkreuzen sie im Mittel einen relativ kleinen Raum, sie entfernen sich von ihrer Ausgangslage nach allen Seiten im Mittel um nur relativ kleine Beträge. Man nennt diese berechenbare Größe die freie Weglänge. Sie ist natürlich von der Intensität der Bewegung (Temperatur) und der Konzentration (das heißt der Zahl der Teilchen in der Volumeneinheit) sowie der Molekülgröße abhängig.

Wenn nun in einer Flüssigkeit oder einem Gas (bei Sublimation bezw. Reaktion) die Sättigungskonzentration in bezug auf Kristalle erreicht oder überschritten wird, so bedeutet dies, daß (bis zu einer gewissen Konzentrationserniedrigung) zusammenprallende Teilchen zusammengehalten werden und sich nicht mehr loslösen, oder dynamisch gesprochen, daß von nun an die Agglomerierung über den Zerfall dominiert und ein so entstehendes Ultramikron weiterwachsen kann. Auch auf dieses Ultramikron werden noch Molekeln des Lösungsmittels prallen, und je kleiner das Ultramikron ist, umsomehr wird es diesen Stößen nachgeben und infolgedessen in ständiger Bewegung sein. Diese Bewegung heißt nach ihrem Entdecker *Brown*sche Bewegung.

Durch die *Brown*sche Bewegung wird im Anfangsstadium der Kristallisation das Wachstum der Kristalle (worauf besonders *von Weimarn* aufmerksam machte) auf zweierlei Arten möglich sein. Einmal durch molekulare Neuanlagerung, zweitens aber dadurch, daß kleine, noch leicht bewegliche Ultramikronen zusammenstoßen (aggregative Kristallisation). Im letzteren Falle kann, je nach der Größe und den richtenden Kräften, vollständige Parallelstellung der Einzelteilchen zu einem Gesamtkomplex eintreten (einfacher neuer Gesamtkristallkeim) oder bloß teilweise (Zwillingskeime) oder schließlich gar keine gesetzmäßige gegenseitige Orientierung (aggregatives Ultramikron). Wenn nun beispielsweise bei der raschen Erstarrung von Schmelzen (den natürlichen Magmen) die Viskosität der Lösungen beim Kristallisationsbeginn schon sehr groß ist und bei der raschen Temperaturerniedrigung ständig wächst, bis ein den festen Phasen entsprechender mechanischer Zustand sich einstellt, so sind die molekularen und ultramikronenartigen Beweglichkeiten stark eingeschränkt, neue Kristallkeime können sich nicht bilden, die schon gebildeten können nicht mehr weiter wachsen. Es entstehen die Gläser, die somit als unterkühlte Schmelzlösungen aufgefaßt werden müssen. Sehr oft werden aber in ihnen bereits kleine Kristallkeime vorhanden sein, sei es in Form von Amikronen oder Submikronen. Ist bei dem Erstarrungsbeginn die Möglichkeit der Kristallbildung noch vorhanden, bei tieferen Temperaturen aber nicht mehr, so entstehen Kristalle in einer glasigen oder hyalinen Grundmasse. Kompakte, wasserarme Gesteinsgläser werden Obsidiane genannt. Wasserreiche heißen Pechstein; schaumig poröse Bimsstein. Die natürlichen Gläser dürfen zu den Mineralien gerechnet werden, wenn sie mikroskopisch noch völlig homogen erscheinen. Ihre Zusammensetzung ist aber natürlich wechselnd, sie besitzen ferner keine Eigenform, sie sind amorph. Ihr Zustand stellt kein stabiles Gleichgewicht dar. Der Kristallisationsprozeß, der zur stabilen Phasengemeinschaft geführt hätte, ist lediglich wegen Bewegungshinderung ausgeblieben.

Den Einzelmolekülen und ultramikronischen Kristallkeimen kommt ständig die Tendenz zu, zu Kristallen auszuwachsen; die Wachstumsgeschwindigkeit und das Diffusionsbestreben besitzen jedoch nur sehr kleine Werte. Irgendwelche günstigen äußeren Umstände, wie mechanische Bearbeitung, Erhitzen in Dämpfen und Gasen oder nachträglich länger dauernde Temperaturerhöhung begünstigen die Kristallbildung. Die vorher homogen erscheinenden Gläser werden trübe, sie beginnen zu entglasen. Die Kristallkeime wachsen, bis sie ultramikroskopisch oder mikroskopisch sichtbar werden. Wir lernen hier eine allgemeine Erscheinung dispersoider Systeme kennen. Dispersoide Systeme stellen nie stabile Gleichgewichte dar. Es liegt immer eine Tendenz vor, den Dispersitätsgrad zu ändern; sie müssen durch besondere Faktoren haltbar gemacht werden.

B. Die „amorph“ dichten Mineralausbildungen

Von den Vorgängen im ultramikroskopischen Gebiet hängt es auch wesentlich ab, ob bei einer Kristallisation deutlich erkennbare Einzelkristalle oder ob ein dichter Ausfällungsschwarm entsteht.

Tritt nach *von Weimarn* in einer wenig konzentrierten Lösung eine geringe Übersättigung ein, so bilden sich verhältnismäßig wenige, weit voneinander entfernte Kristallkeime, die kaum durch Aggregatkristallisation wachsen können. Erst nach langer Zeitdauer bei immer weiter wirksamer Übersättigung können daraus durch Molekularwachstum erkennbare Kristalle entstehen. Unter anderen Umständen bleibt die Lösung zunächst ultramikroskopisch dispers mit kleinen Teilchen in viel Lösungsmittel (Sol).

Sind Übersättigung und Konzentration mäßig, so bilden sich ziemlich viel Keime, die molekular und aggregativ weiterwachsen können. Es entsteht je nach den Umständen ein deutlich kristalliner oder ein mikrokristalliner Niederschlag. Je größer die Zahl der Keime wird, umsomehr heben sie die Übersättigung auf und wachsen nur noch durch Aggregatbildung weiter. Je rascher diese Aggregatbildung vor sich geht, umso geringer wird die Orientierungsmöglichkeit sein. Es entstehen so mikroskopisch erkennbare Teilchen, die ziemlich regellose Aggregate darstellen und daher optisch nicht als einheitliche Kristalle reagieren. Die Teilchen erscheinen statistisch isotrop. Viele der sogenannten amorphen Niederschläge des Chemikers sind auf diese Weise entstanden. Manche Mineralien kommen in derartigen dichten oder pulverigen amorphen Ausbildungen vor. Früher hat man auch Mineralien oder gar Mineralgemenge amorph genannt, die seit der Benützung des Mikroskopes sich noch als deutlich kristallin zusammengesetzt erwiesen haben. Dabei ist aus bald zu erwähnenden Gründen (Oberflächenenergie) bei feinkörnigen Aggregaten eine Tendenz vorhanden, größere einheitliche Individuen zu bilden. Der diesbezügliche Vorgang der Sammelkristallisation tritt unter günstigen Umständen häufig ein.

Wenn schließlich bei starker Übersättigung und sehr zahlreicher Keimbildung überhaupt nur noch Aggregatkristallisation eintritt, die ultramikroskopischen Kerne sehr genähert sind und sich oft berühren, entstehen viskose, gallertartige Gebilde: die Gele. (Von der Art und Konsistenz der Gelatine.) Sole und Gele sind dispersoide oder kolloidale Systeme. Bilden sie sich aus wässerigen Lösungen, so heißen sie Hydrosole und Hydrogele.

C. Hydrosol- und Hydrogelbildung im Mineralreich

Wie Hydrosole und Hydrogele in Abhängigkeit vom Konzentrationsgrad und dem Kristallisationsvermögen entstehen können, haben wir soeben gesehen. Dispersoide (kolloide) Systeme von diesem Charakter sind aber auch auf mannigfache andere Arten darstellbar. Sie sind Hauptprodukte bei der Verwitterung.

Bei Teilchen von der Größe der Ultramikronen spielt nun die Oberfläche dem Volumen gegenüber eine große Rolle. Ein Kristall in einer Lösung besitzt ja eine Grenzschicht, die den Übergang vom kristallisierten in den flüssigen Zustand vermittelt (siehe S. 418). Mit dieser Grenzschicht steht einerseits der Kristall, anderseits die Lösung im Gleichgewicht. Die Grenzschicht wird selbst wieder gegen den Kristall hin allmählich in die normale Kristallstruktur, gegen die Lösung in die normale Lösung übergehen. In dispersoiden Systemen ist diese Grenzregion das Wesentliche der kleinen Teilchen, die deshalb kaum mehr als Kristalle angesprochen werden können. Währenddem in Dispersionen mit mikro- bis makroskopischen Teilchen zwischen Suspensionen (disperse Phase fest, kristallisiert) und Emulsionen (disperse Phase wie das Dispersionsmittel flüssig) unterschieden werden kann, ist es daher fraglich, ob bei ultramikroskopischer Teilchengröße die von *Wo. Ostwald* vorgeschlagene Unterscheidung in Dispersoide und Emulsoide durchführbar ist.

Die starke Oberflächenentwicklung verleiht allen diesen Systemen einen ganz besonderen Charakter. Ein Bestreben, die Oberfläche zu verringern, also die Korngröße zu erhöhen, ist vorhanden. Wenn in einem Sol eine Dispersitätsverringerung stattfindet, spricht man von Koagulationen, Flockungen, Pektisationen.

Indem Teilchen, die selbst Lösungsmittel und Ausfallsubstanz enthalten, zu größeren Flocken zusammentreten, entsteht nicht etwa ohne weiteres ein Kristall, sondern ein Aggregat von nicht mehr frei beweglichen Ultramikronen mit wechselndem Gehalt an Lösungsmittel. Nun sind die Ultramikronen oder auch Mikronen im Hydrosolzustand oft elektrisch geladen, beispielsweise die in der Natur so häufig entstehenden Zerteilungen von

| Eisenoxyd bezw. Eisenhydroxyd | $^+$.

| Aluminiumoxyd bezw. Aluminiumhydroxyd | $^+$, die von | Siliciumhydroxyd | $^-$.

Setzt man einen Elektrolyten (z. B. ein dissoziierendes Salz) zu einem Dispersoid mit elektrisch geladenen Teilchen, so werden Ionen aufgenommen, die eine Entladung der Teilchen zur Folge haben. Die Teilchen stoßen sich nun nicht mehr ab, sondern werden bei gegenseitiger Annäherung zusammenflocken. Auf + geladene Teilchen wirken in diesem Sinne natürlich die — Ionen und umgekehrt. Man nennt das eine Koagulation durch Aussalzen, sie tritt sogar bei grobdispersen Systemen noch auf und ist für die Sedimentbildung von großer Bedeutung. Es verhalten sich die fällenden Wirkungen eines einwertigen zu der eines zweiwertigen zu der eines dreiwertigen Ions ungefähr wie 1 : 20 : 350, das heißt ein dreiwertiges Ion vermag in $\frac{1}{350}$ Konzentration dieselbe Wirkung auszuüben wie ein einwertiges Ion in $\frac{1}{1}$ Konzentration. (Hie und da wird auch ein Verhältnis 1 : 20 : 1000 gefunden.)

Im übrigen hängt der Einfluß sehr von der Konzentration der Elektrolytmengen ab.

Je größer die Teilchen werden, umso wirksamer wird der Einfluß der Gravitationskraft, die Dispersionsmittel und disperse Phase trennen will. Ist die disperse Phase spezifisch schwerer, so tritt Sedimentation ein, ist sie leichter, so findet ein Entrahmen statt. Man kann, wenn die Teilchen nicht zu groß sind, die Geschwindigkeit des Absatzes unter dem Einfluß der Schwerkraft nach der sogenannten *Stokes*schen Formel berechnen.

$$V = \frac{2}{9} g \cdot r^2 \frac{d - d_0}{\eta}$$

wobei V die Geschwindigkeit des sich absetzenden Teilchens in cm pro Sekunde ist,
g = die Schwerkraft in Dynen (= 981),
r = der Teilchenradius in cm,
d = die Dichte des Teilchens, d_0 = die Dichte des Dispersionsmittels,
η = die innere Reibung des Dispersionsmittels (für Wasser bei $20^0 = 0{,}01$).
Für Ton vom spezifischen Gewicht 2,65 würde $V = 35970\, r^2$.

Wird ein beigesetztes Salz wieder ausgewaschen, so tritt bei vielen Kolloiden, besonders auch den Verwitterungskolloiden, von neuem eine Dispersitätsvergrößerung ein. Der Solzustand wird wieder hergestellt (Dispergierung, Peptisation). Derartige Kolloide heißen reversibel. Bei anderen erfolgt die Dispergierung nicht mehr; sie sind irreversibel.

Doch gibt es auch Kolloide, die bei nicht zu starker Entwässerung sich immer noch peptisieren lassen, bei stärkerer Entwässerung aber nicht mehr. Es findet beim Trocknen eine fortdauernde Veränderung in der Struktur der Teilchen statt, die schließlich die Rückverwandlung in den Solzustand verunmöglicht. Die irreversiblen Kolloide sind im allgemeinen koagulierenden Einflüssen gegenüber viel empfindlicher (lyophob) als die reversiblen (lyophil). Wenn nun zu einem irreversiblen Kolloid eine kleine

Menge eines typisch reversiblen hinzugesetzt wird, so schützt dieses das irreversible weitgehend gegen Koagulation und noch intensivere Veränderungen (Schutzkolloide). Auch dies ist eine mineralogisch bedeutsame Erscheinung. Die reversiblen organischen Kolloide des Humus wirken in den Böden als Schutzkolloide und ermöglichen so erst recht den in der Hauptsache kolloiden Zustand der Verwitterungszone.

Werden zwei Hydrosole vermischt, deren Teilchen entgegengesetzt geladen sind, so sind weitere Erscheinungen wahrnehmbar. Die Teilchen können, wenn der Betrag der negativen und positiven Ladungen von ungefähr gleicher Größenordnung ist, sich gegenseitig ausfällen. Es entstehen Niederschläge gemengter Koagulationen. Die Reaktionen sind ähnlich denen, welche Verbindungen erzeugen, doch besitzt die Ausfällung im allgemeinen keine scharf stöchiometrischen Beziehungen (*van Bemmelen, Stremme*). Der Wassergehalt ist immer sehr stark variabel. In der Natur ist besonders die elektrische Adsorptionsfällung

$$\boxed{Al(OH)_3}\overset{+}{\text{Sol}} + \boxed{n\,H_2O \cdot m\,SiO_2}\overset{-}{\text{Sol}} = \boxed{Al(OH)_3 \mid n\,H_2O \cdot m\,SiO_2}\ \text{Gel}$$

von großer Bedeutung. Es entstehen diejenigen gelartigen Ausfällungen, die als kolloidale Tone eine bedeutsame Rolle spielen.

Die gemengten Niederschlagskoagulationen können typischen Gelcharakter besitzen. Es sind, wie die durch gewöhnliche Koagulation entstandenen Gelflocken, „halbfeste" gallertartige Gebilde. Gele werden aber auch erhalten, wenn aus Solen das Lösungsmittel durch Eintrocknen bis zu einem gewissen Grade entfernt wird. Es sind dann gewissermaßen konzentrierte Sole. Im typischen Gel liegen Ultrakristalle oder amorphe Ultramikronen regellos nebeneinander. Im nassen Zustande werden die Teilchen durch Wasserhüllen voneinander getrennt sein (*Nägelis* Mizellartheorie, die im gewissen Sinne experimentell bestätigt werden konnte).

Diese Gele sind inneren Zustandsänderungen sehr leicht unterworfen. Es lagern sich beispielsweise beim Erhitzen oder bei Zusatz von Elektrolyten Einzelteilchen zu größeren Sekundärteilchen zusammen. Beim Entwässern bleiben oft feinstporöse durchsichtige Körper mit 30—60% Hohlraum zurück, die aber noch durchaus homogen erscheinen. Derartige Zustandsänderungen treten immer beim Altern der Gele auf und sind die Ursache mannigfach verschiedenen Verhaltens.

Besonders *van Bemmelen, Zsigmondy, Weimarn, Tschermak* haben die Gele oder Gallerten nach allen Richtungen hin untersucht.

Wichtige Hinweise geben die Entwässerung und die Wiederaufnahme des Wassers (Deshydratation und Hydratation).

van Bemmelen hat Kieselsäuregele in Exsikkatoren mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration entwässert, wobei die Dampfspannung des Wassers zwischen 12,7 mm und Null variierte. Die H_2O-Abgabe ist eine Funktion des Wasserdampfdruckes. Fig. 520 zeigt die Abhängigkeit des Wassergehaltes des Hydrogeles vom Dampfdruck, sowie den Einfluß des Alterns. Zunächst möge die einfachere Fig. 519 betrachtet werden.

Die Kurve $O_a O O_1 O_0$ ist die primäre Entwässerungskurve. Bei O beginnt das klare Gel sich zu trüben, wird dann weiß wie Porzellan und schließlich undurchsichtig wie Kreide. Von O_1 an beginnt das Gel wieder klarer zu werden. (O ist der Umschlagpunkt.) Läßt man von irgend einem Punkt der Entwässerungskurve aus die Hydratation vor sich gehen, so sieht man, daß sie nicht in reversibler Weise erfolgt

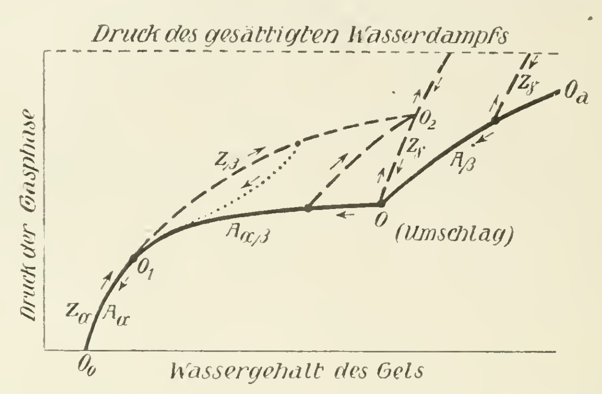


Fig. 519. Entwässerungskurven und Kurven für die Wasseraufnahme beim Hydrogel der Kieselsäure (nach *van Bemmelen*).

(Hysterese), sondern längs der Z-Kurven; nur der Teil $O_1 O_0$ kann reversibel durchlaufen werden. $O_1 O O_2$ ist das Gebiet der teilweisen Reversibilität. Die Fig. 520 zeigt nun, daß gealterte Gele sich ganz anders verhalten als frische. Im gleichen Sinne ändert Glühen der Gele die innere Struktur und infolgedessen die Abhängigkeit des Wassergehaltes vom Dampfdruck (Fig. 521). Der Vorgang der Wasseraufnahme wird als Quellung bezeichnet.

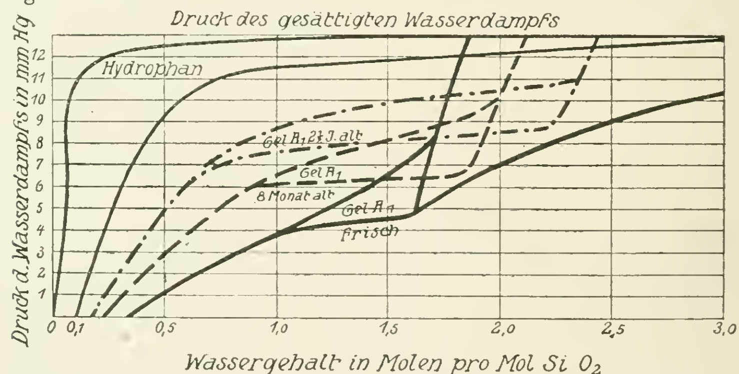


Fig. 520. Entwässerungskurven von Hydrogelen der Kieselsäure verschiedenen Alters (nach *van Bemmelen*).

Die Gele, insbesondere die frischen, vermögen infolge der großen inneren Oberflächenentwicklung fremde Substanzen aus Lösungen oder Dämpfen zu adsorbieren oder absorbieren.

Dieses Adsorptionsvermögen ist selektiv, das heißt es werden aus einer Lösung ganz bestimmte Stoffe aufgenommen, oft in einem Verhältnis, das ungefähr einer stöchiometrischen Verbindungszusammen-

setzung entspricht (Adsorptionsverbindungen). Das Kieselsäuregel vermag beispielsweise aus einem Gemisch radioaktiver und inaktiver Substanzen die aktiven erheblich anzureichern *(Ebler* und *Fellner)*. Besonders wichtig ist diese selektive Adsorption für das gemengte Tonerde-Kieselsäuregel. Ammonium- und Kaliumkationen werden aus Lösungen bedeutend fester als Natrium- und Calciumionen vom Gel festgehalten. Na- und Ca-Ionen fließen mit der Lösung ab. Damit steht im Zusammenhang, daß Tongesteine im allgemeinen K_2O-reicher sind als andere Gesteine, daß Na und Ca in Lösung gehen und im Meere die chemischen Präzipitate ergeben.

Werden adsorptiv gesättigte Gele mit konzentrierten Lösungen zusammengebracht, so findet ein Austausch der adsorbierten Bestand-

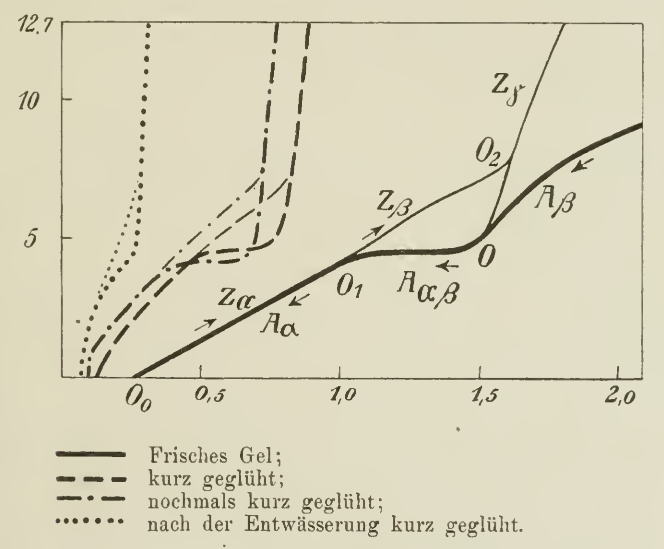


Fig. 521. Einfluß des Glühens der Gele auf die Entwässerungsvorgänge (nach *van Bemmelen*).

teile statt. Auch das ist eine für die Bodenkunde außerordentlich wichtige Erscheinung. Die Tone sind wohl in erster Linie die sogenannten Austauschzeolithe der Böden.

Eine weitere bedeutsame Erscheinung ist die des Diffusionsvermögens in Hydrogelen. Schon *Th. Graham* hatte beobachtet, daß NaCl durch Agargelatine fast gleich rasch diffundiert wie im reinen Wasser. In wenig verdünnten Gallerten ist allerdings eine bedeutsame Verlangsamung erkennbar, die sehr rasch mit der Konzentration zunimmt. Alter und Geschichte des Geles sowie Zusatz fremder Stoffe sind von großem Einfluß auf die Diffusionsgeschwindigkeit. Eine Diffusion anderer Kolloide wird nur schwer gestattet, relativ leicht aber die der Salzlösungen (Benützung der Kolloide als semipermeable Wände).

Indem nun eine Salzlösung zu in Gel verteilten anderen Salzlösungen diffundiert, können in den Gelen Reaktionen stattfinden. Dabei tritt häufig die von *Ostwald* und *Liesegang* untersuchte rhythmische Fällung auf, die sich jederzeit mit Gelatine und Salzlösungen experimentell nachahmen läßt. Dringt beispielsweise Silbernitrat von außen in eine Gallerte hinein, die Ammoniumbichromat enthält, so bildet sich sofort Silberchromat, das sich aber zunächst nicht ausscheidet, sondern eine übersättigte Lösung bildet. Schließlich wird die Übersättigung zu groß; es beginnt sich am Rande Bichromat auszuscheiden. Nun wandert alles Übersättigte zu den Kristallkeimen und wird dort ebenfalls gefällt. Es entsteht so um die Fällungsstelle eine praktisch silberchromatfreie Zone. Wandert nun durch Diffusion das Silbernitrat weiter ins Innere, so trifft es wieder auf die ammoniumbichromatreichen Partien, die Reaktion findet von neuem statt, eine neue Fällungszone entsteht. So bildet sich, wenn das Fällungsprodukt gefärbt ist, eine deutliche Bänderung aus, deren Form von allen Faktoren der Verteilung und Diffusion abhängig sein muß. Oft entstehen in SiO_2-Gelen Fällungen von Fe_2O_3 bezw. $Fe(OH)_3$, sei es, daß Eisensalzlösungen eindringen und in wasserreichem Gel gefällt werden, oder daß Ferroverbindungen im Gel gleichmäßig verteilt sind und sauerstoffhaltiges Wasser die Fällung verursacht. Die Bänderung der Achate, insbesondere der Festungsachate (bei denen der Zusammenhang zwischen Ausfällungsbändern und Umgrenzung deutlich sichtbar ist), wird darauf zurückzuführen sein.

Frei gebildete, durch pseudomorphosenartige Reaktion entstandene Gele haben häufig traubig nierige bis stalaktitische Form. Alle Gele altern schließlich und gehen in den kristallisierten Zustand über. Sie können in feines Pulver zerfallen oder in der ursprünglichen Form verhärten und mikro-makrokristallin werden. So kennt man jeweilen von den als Mineralien auftretenden Hydrogelen ganze Deshydratationsreihen (manchmal auch Hydratationsreihen) vom wasserhaltigen Gel zur „amorphen" wasserfreien Substanz und zum dichten bis grobkristallinen Endprodukt.

Einige der verbreitetsten Gele sind die folgenden: $Al(OH)_3$-Gel = Bauxit. Er enthält meistens bereits kristallisierten Hydrargyllit oder Gibbsit (Körner von der Zusammensetzung $Al(OH)_3$ [monoklin pseudohexagonal]). Auch Diaspor $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (rhombisch) bildet sich durch Deshydratation daraus. Meistens ist das $Al(OH)_3$-Gel mit Eisenhydroxydgel vermischt und weist dann eine rote Farbe auf. Ähnlich sind der Laterit und die Roterde als Verwitterungsprodukte von Silikaten entstanden, besonders in tropischen Gegenden. Laterit und Roterde nehmen nach *Tillo* ca. 25 % des Gesamtareals der Erdoberfläche ein. Das Eisenoxyd bildet häufig darin schlackige Konkretionen. Nach *Vogeler* und *Wiegner* ist für die Entstehung der Laterite

das Fehlen von Humus charakteristisch. Es entstehen bei der Verwitterung der Silikate die Hydroxyde von K, Na, Ca, Mg usw. und die Sole von Tonerde-Eisenhydroxyd und Kieselsäure. Bei großen Regenmengen sind die Lösungen relativ verdünnt; die (OH)-Ionen flocken $\boxed{Al(OH)_3}^+$ und $\boxed{Fe(OH)_3}^+$ aus, die Kieselsäure und übrigen Hydroxyde oder Karbonate werden in hochdispersem Zustand in den Untergrund fortgewaschen, die Kieselsäure scheidet sich dann dort als Chalcedon ab. Über die Abhängigkeit der Bildungsbedingungen der nahe verwandten Roterde und Gelberde von der Temperatur hat *Lang* Daten gegeben.

In manchen Tonerdegelen konnten SiO_2, P_2O_5, TiO_2 (wahrscheinlich auch in Gelform) nachgewiesen werden.

Die Eisenhydroxydgele enthalten absorptiv P_2O_5, V_2O_5, SO_3 usw. gebunden. Nach *Cornu* entstehen durch primäre Hydratation aus Eisenoxyd Hyposiderit und schließlich Stilpnosiderit von der ungefähren Zusammensetzung $2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$. Die gelartigen Substanzen und die daraus entstandenen mehr oder weniger amorphen Mineralien werden allgemein als Limonit oder Brauneisenerz bezeichnet, die Zusammensetzung ist häufig etwa $2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, beim sogenannten Xanthosiderit etwa $Fe_2O_3 \cdot 2\,H_2O$. In der radialfaserigen rotbraunen, traubig stalaktitischen Form heißen die Mineralien brauner Glaskopf. Sie deshydrieren zu Hydrohämatit und schließlich zu Fe_2O_3, dem roten Glaskopf, wobei oft deutlich kristalline Struktur auftritt (Roteisenstein). Beide (H_2O-haltiges und anhydres Oxyd) kommen auch in lockeren, erdigen Massen als Ocker (gelber und roter Eisenocker) vor. Sie sind als Verwitterungsprodukte außerordentlich häufig. Die im Sand- und Heidegrund vorkommenden knolligen Ausbildungen des Limonits werden als Raseneisenerze bezeichnet. Im Schlamm von Seen findet sich das Seeerz, in Sümpfen das Sumpferz. Konkretionär mit schalig konzentrischer Struktur sind die Bohnerze. Dem Goethit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) entspricht in der Zusammensetzung etwa der Ehrenwerthit, der als Pseudomorphose nach Pyrit auftritt. Phosphorsäurereiche Absorptionsverbindungen sind der Delvauxit und der Diadochit (letzterer mit SO_3).

Chrysokoll (Kupfergrün, Kieselkupfer) ist spangrün und bildet oft traubige Überzüge. Er enthält neben Kupferoxyd SiO_2 und — als ursprüngliches Hydrogel — H_2O. Dioptas steht ihm als kristallines Endprodukt nahe.

Das mehr oder weniger trockene, verhärtete Gel der Kieselsäure kommt in der Natur als Opal vor in traubiger, nieriger, stalaktitischer Form oder als Sinterbildnng oder Ausfällung in Klüften und Hohlräumen. Glashell ist der Hyalit oder Glasopal mit häufig etwa 3% H_2O. Er tritt in Klüften der Basalte auf (z. B. Waltsch in Böhmen, Schemnitz).

Ähnlich ist der Perlsinter oder Fiorit von Toscana. Der edle Opal als Ausscheidungsprodukt von SiO_2 in zersetzten Eruptivgesteinen zeigt ein sehr schönes Farbenspiel. Z. T. beruht dies auf einer allgemeinen Eigenschaft dispersoider Medien, der sogenannten Opalescenz. Die kleinen Teilchen werfen Licht von kleiner Wellenlänge, also blaues Licht zurück, währenddem sie rotes und gelbes Licht durchlassen. Im auffallenden Licht erscheinen sie daher bläulich, im durchfallenden gelblich. Beim Altern des Kieselsäuregeles entstehen außerdem Sprünge, die ein Irisieren verursachen (siehe Seite 278).

Aus dem Opal entsteht durch schwache Deshydratation der trübe Kacholong. Durch Eisenoxydbeimengungen rot gefärbt ist der edle Feueropal. Der Hydrophan ist trübe, quillt aber im Wasser noch auf, er ist gealtertes Gel.

Eisenhydroxydbeimengungen erzeugen den gelben, roten, braunen Eisenopal, Jaspopal oder Opaljaspis. SiO_2-Gel tritt auch als Versteinerungsmittel auf, beispielsweise von Holz (Holzopal). Als knollige, graue bis braunschwarze Konkretion in Mergel und Schiefer von Menilmontant bei Paris und von anderen Orten heißt der Opal Menilit. Gelartige Sinterbildungen sind Kieselsinter und Geyserit. Reste von Organismen enthält die lockererdige Kieselgur, der Tripel und der Polierschiefer. Meist handelt es sich um Kieselpanzer von Diatomeen.

Aus dem Opal entsteht oft zunächst durch Deshydratation und Kristallisation der faserige Chalcedon. Es ist noch nicht erwiesen, ob Chalcedon nur eine verschiedene Ausbildungsweise des Quarzes oder eine besondere Modifikation von SiO_2 ist. Die Härte des Chalcedon ist die von Quarz (7), also höher als die des wasserhaltigen Geles Opal (5,5—6, variabel nach Wassergehalt). Chalcedon ist farblos oder durch Beimengungen gefärbt (rot = Karneol; braun = Sarder; apfelgrün = Chrysopras; lauchgrün = Plasma; lauchgrün mit roten Punkten von Fe_2O_3 = Heliotrop). Farblose Chalcedongeoden mit wässerigem Inhalt heißen Enhydros. Der Achat ist meist in Mandelhohlräumen von Eruptivgesteinen ausgeschiedenes Kieselsäureregel, das teils in Chalcedon, bei höherem Alter in Quarz umgewandelt ist. Rhythmische Fällung hat eine starke Bänderung erzeugt. Nach der so entstandenen Zeichnung, die durch künstliche Färbung besser sichtbar gemacht werden kann, unterscheidet man Band-, Wolken-, Festungs-, Korallen-, Punkt-, Röhren-Achate usw. Trümmerachate sind aus wiederverkitteten Achattrümmern gebildet. *Liesegang* hat die Achatbildungen besonders eingehend untersucht. Interessant sind die sogenannten Moosachate oder Mokkasteine. Es sind in der einfachsten Form ziemlich durchsichtige Chalcedonmassen, in welchen ein Gewirr grüner, brauner oder roter Fäden vorhanden ist. Sie haben große Ähnlichkeit mit den sogenannten künstlichen Silikatgewächsen und sind wohl auf prinzipiell gleiche Weise entstanden.

Liesegang sagt darüber: „Diese künstlichen Präparate werden hergestellt, indem man z. B. ein Stück Eisenchlorid in eine Wasserglaslösung wirft. Es wächst dann von ersterem aus nach kurzer Zeit ein schlauchartiges Gebilde nach oben in die Flüssigkeit hinein. Seine Hülle besteht aus Kieselsäure, welche bei der Einwirkung der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure auf das Wasserglas frei wird. Das Lumen ist während des Wachstums ausgefüllt mit Eisenchloridlösung, in welcher etwas kolloides Eisenhydroxyd suspendiert ist. Durch die Schlauchwand, welche auch das Eisenchloridstück ganz umhüllt, tritt ständig Wasser aus osmotischen Gründen ins Lumen. Der hierdurch entstehende Turgor veranlaßt ein ruckweises Durchbrechen einer kleinen Flüssigkeitsmenge durch die Wand. Das ist dort der Fall, wo die Membran gerade den geringsten Widerstand leistet, also meist dort, wo sie zuletzt gebildet worden ist — an der Spitze. Das Ausgetretene umgibt sich sofort wieder mit einer Hülle.

Gewöhnlich bildet sich nicht nur ein Schlauch aus, sondern nacheinander mehrere. In konzentrierten Wasserglaslösungen ist eine Tendenz vorhanden, nach oben zu wachsen. Es erfolgt dies mehr oder weniger gerade oder in starken Windungen. Hochtreibend wirkt dabei das geringe spezifische Gewicht der Flüssigkeit im Schlauchinnern. Die Windungen entstehen, weil die Nachbarschaft des alten Schlauches nach dem Prinzip der scheinbaren chemischen Fernwirkungen chemotaktisch auf das oben entstehende Schlauchende wirkt. In verdünnterem Wasserglas bleiben die Schläuche mehr unten; eventuell ganz auf dem Boden."

Auf ähnliche Weise können pseudostalaktitische Formen von Mineralien entstehen.

Konkretionär treten in Sedimenten undurchsichtige Chalcedonknollen als sogenannte Feuersteine oder Flinte auf. Die Bildung ist manchmal auf organische Substanzen zurückzuführen. Kieselschiefer und Lydit werden von Organismenresten (Radiolarien usw.) abgeleitet. Schon als dichter Quarz zu bezeichnen sind manche Hornsteine und Jaspisarten. Auch bei ihnen ist die Bildung oft über das Gel erfolgt. Die Reihe Opal → Kacholong → Chalcedon → Quarz entspricht also durchaus der Reihe Brauner Glaskopf → Hydrohämatit → roter Glaskopf → Hämatit.

Als schwarzer Glaskopf wird das meist schon fast anhydre Gel von MnO_2 mit adsorbiertem BaO, K_2O, CuO, CoO usw. bezeichnet. Es heißt auch Psilomelan. Zartschuppig, erdig als Ocker wird das Mineral Wad genannt. Lithiophorit ist Li_2O-haltiger Psilomelan. Cu-haltig sind das Kupfermanganerz, der Lampadit und Pelokonit. Znhaltig ist das Zinkmanganerz, Co-haltig der Asbolan.

Der tiefblaue Ilsemanit ist $Mo_3O_8 \cdot nH_2O$. Von den Karbonatgelen sind die Zinkblüte oder der Hydrozinkit und der dichte Magnesit die bekanntesten.

Ziemlich häufig sind Phosphatgele und ihre Alterungsprodukte. Wahrscheinlich gehört hierher auch der Türkis oder Kallait, der himmelblau, spangrün oder apfelgrün ist und dem die Formel $H(AlO_2H_2)_2PO_4$ mit Beimischung von Cu- und Fe-Verbindungen zugeschrieben wird.

Cu-haltig ist auch der Henwoodit: ferner gehört hierher wohl der Bleigummi.

Mit dem kristallisierten Serpentin verwandt sind die amorphen Mineralien Gymnit oder Deweylit, Webskyit, Kerolith, Pimelith, Dermatin, Saponit.

Nickelhaltig sind der Nickelgymnit, Röttisit und Garnierit.

Das derbknollige Mineral Meerschaum, das getrocknet etwa die Zusammensetzung $2\,MgO \cdot 3\,SiO_2 \cdot 2\,HO_2$ aufweist, wird gleichfalls hierher gestellt. Zu den kolloiden Tonen gehören Allophan, Halloysit, Montmorillonit. Kaolinit ist die entsprechende kristallisierte Verbindung, die Tone selbst heißen, wenn sie rein weiß sind, Kaolin. Kristalline Beimengungen sind aber häufig.

Bol, Siegelerde usw. enthalten noch andere Adsorptionsverbindungen. Ferriallophanide sind: Melinit, Plinthit, Sinopit.

Grünerde oder Seladonit hat glimmerähnliche Zusammensetzung.

Ein organisches Gel ist der Dopplerit.

Als amorphe organische Substanzen würden sich ferner die Harze, wie Bernstein, und die Kohlen (Torf, Braunkohle als Pechkohle, Lignit oder Dysodyl, Steinkohle, Anthracit) hier anschließen lassen. Starre bis flüssige Kohlenwasserstoffe sind die Bitumen (Asphalt, Ozokerit und Petroleum). Die Beschreibung ihrer Bildung und ihres Vorkommens fällt jedoch mehr in das Gebiet der Petrographie als das der Mineralogie. Von den flüssigen maximal dispersen anorganischen Mineralien sind Quecksilber und Wasser die bekanntesten.

Mit Erscheinungen, die ins Gebiet der Lehre von den dispersen Systemen fallen, hat man es auch sonst in Mineralogie und Petrographie häufig zu tun. Man muß bedenken, daß das Dispersionsmittel gasförmig oder kristallisiert sein kann. Ebenso kann die disperse Phase, sofern von einem definierten Aggregatzustand gesprochen werden darf (grobdisperse Systeme), gasförmig, flüssig oder kristallisiert sein. Als grob disperse Systeme mit gasförmigem Dispersionsmittel können Regen, Nebel, vulkanischer Aschenregen, vulkanischer Staub in der Atmosphäre bezeichnet werden.

Die Böden und die Suspensionen in Gewässern stellen grob disperse Systeme mit flüssigem Dispersionsmittel dar. Mineralien mit flüssigen oder gasförmigen Einschlüssen sind Dispersionen mit kristallisiertem Dispersionsmittel. Feine disperse Systeme dieser Art liegen in den durch Pigmente gefärbten Mineralien vor. Vielleicht auch, daß die Zeolithe und andere Mineralien nahezu maximal disperse feste Lösungen darstellen, in der Weise, daß einzelne Bestandteile (beispielsweise H_2O in den Zeolithen) ziemlich regellos im Kristallgebäude verteilt sind, ohne an der Struktur wesentlichen Anteil zu nehmen. Echte Mischkristalle mit strukturellem Atom- oder Komplexersatz wird man besser nicht als feste Lösungen bezeichnen.

Die Berücksichtigung der Kolloidmineralien erschwert eine Definition des Mineralbegriffes außerordentlich. Unsere Definition auf Seite 2 ist streng nicht mehr gültig. Denn derartige Mineralien sind an und für sich (auch vom Diskontinuumstandpunkte aus) nicht homogene, sondern heterogene Gebilde. Sie scheinen äußerlich wohl homogen zu sein, aber das darf schon deshalb kein Maßstab für die Abgrenzung werden, weil sonst manche mikroskopisch als zusammengesetzt erkannte Gesteine gleichfalls unter den Mineralbegriff fallen würden. Dennoch ist es zurzeit üblich, die betreffenden Stoffe als Mineralien zu benennen. Es möge hier nur darauf hingewiesen werden, daß dadurch

die Abgrenzung der Mineralien zu einer gewissen Konventionssache wird, die sich schwer in eine Formel fassen läßt.

Übrigens gilt dies auch in anderer Beziehung. Die im Erdinnern vorkommenden magmatischen Schmelzlösungen (Magmen) müßten vor dem Kristallisationsprozeß ebenso gut als Mineralien bezeichnet werden wie Quecksilber, Wasser, der Ocean und die vulkanischen Gläser. Erst indem diese Lösungen kristallisieren, ergeben sie ein heterogenes Gemenge. Auch hier ist aus guten Gründen diese Art der Auffassung nicht gebräuchlich.

III. Allgemeine Lehre von der Entstehung und dem Zusammenvorkommen der Mineralien

Zu den Hilfswissenschaften Geometrie, Physik und Chemie tritt eine neue und wichtige, die Geologie, sobald die Fragen nach dem Zusammenvorkommen, der Entstehung und Umbildung der Mineralien aufgeworfen werden. Sie führt wieder ins ureigene Gebiet der Mineralogie zurück, nachdem mit Hilfe geometrischer, physikalischer und chemischer Vorstellungen ein Einblick in das Wesen der Mineralien, die allgemeinen Gesetze und die charakterisierenden Einzelmerkmale erlangt worden ist. Untersuchungsobjekt ist ja die ohne unser Zutun entstandene Natur, im besonderen der anorganische Teil der Erdrinde; Gegenstand des Verstehenwollens ist ein im Laufe der geologischen Epochen Gewordenes. Ihrem innersten Kern nach bleibt die Mineralogie eine beschreibende und historische Wissenschaft. Sie ist ein Teil der Geologie (Erdlehre, Erdgeschichte) in ihrem weiteren Sinne, nämlich jener Teil, der sich mit der Entstehung, Bildung und dem Vorkommen der kleinsten, in sich homogenen Bestandteile der Erdrinde befaßt.

Ihre wichtigste Forschungsmethode ist die Beobachtung in der Natur und die Verbindung der Beobachtungen durch das logische Urteil.

Jedes Mineral ist ein Glied einer größeren Gemeinschaft, es kann nur als Teil seiner Umwelt, wie sie war und wie sie ist, verstanden werden. Die Beobachtung jeder Einzelheit seines Auftretens und seiner Beziehungen zur Umwelt ist die Grundlage hierzu. Wir verbinden die Beobachtungen miteinander, indem wir annehmen, daß die Gebilde durch natürliche Vorgänge physikalischer und chemischer Art entstanden seien. Die Natur erscheint uns als großes Laboratorium. Bekannt sind uns zunächst nur die Produkte. Aus der Art aber, wie diese auftreten und wie sie beschaffen sind, suchen wir zu ergründen, wie sie entstanden sind, warum sie gerade hier und in dieser Ausbildung vorkommen. Unsere Folgerungen werden nur logisch sein und der Wahrheit nahe kommen,

wenn wir den Verlauf physikalisch-chemischer Prozesse und ihre Wirkungsweise kennen, wenn wir physikalisch-chemisch denken können und beständig über eine Anzahl Tatsachen verfügen, die gestatten zu entscheiden, ob die eine oder andere Bildungsweise mit den Beobachtungen in Übereinstimmung ist. In dieser Hinsicht sind Geologie und Mineralogie ihrerseits wieder angewandte Physik und Chemie. Sie brauchen zur Urteilsfassung und Schlußfolgerung Erkenntnisse, welche reine Physik und Chemie ihnen verschaffen, wobei sie stets bedenken müssen, daß manche physikalisch-chemischen Gesetze ihre Gültigkeit nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen bewahren, die bei natürlichen Vorgängen nicht erfüllt zu sein brauchen.

Notwendig ergibt sich daraus ein neues Hilfsmittel der mineralogischen Forschung, das Experiment.

Es ist (um mit *J. Hentschel* zu reden) das Experiment die aktive Beobachtung, welche der passiven folgt. Wenn das Experiment sich auch nur innerhalb beschränkter Verhältnisse bewegen kann, so bietet es doch den Vorteil, die Tatsachen nach unserem Willen hervorzurufen, die Voraussetzungen kontrollieren und wechseln zu können. Mit seiner Hilfe lassen sich die Lücken ausfüllen, die unsere physikalisch-chemische Erfahrung aufweist. „Indem (also) Geologie und Mineralogie sich als Grundlage die Beobachtung und das logische Urteil bewahren, müssen sie auch noch experimental werden.“ *(Daubrée.)*

Es werden, wie wir sehen, nicht geringe Anforderungen an den Mineralogen gestellt. Er muß in der Natur ebensowohl zu Hause sein, wie im Laboratorium und in der Studierstube.

Aber gerade die Verknüpfung von Untersuchungen im großen mit solchen im kleinen, von Beobachtung in der Natur mit dem Experiment, von Beschreibung und Lokalkenntnis mit Deutung der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, verleiht der Mineralogie ihren eigenen Reiz und begründet ihre Stellung als besondere Wissenschaft.

Die Natur selbst hat uns den Weg gewiesen, der zum Verständnis der in ihr sich abspielenden chemischen Vorgänge führt. Sie lehrt uns Bildungen kennen, welche Ausgangskörper und Endkörper gewisse Reaktionskomplexe gleichzeitig zu bestimmen gestatten. Es sind das die Pseudomorphosen.

A. Die Pseudomorphosen

Bereits die Betrachtung des Polymorphismus hat uns gezeigt, wie die Stabilitätsverhältnisse, die Haltbarkeiten und die Bildungsbereiche der Modifikationen einer Substanz von den äußeren Bedingungen abhängig sind. Die Mineralien im einzelnen und als Gemeinschaft sind nichts Starres, Unveränderliches. Sie sind das Ergebnis gewisser, unter bestimmten Bedingungen erfolgter Vorgänge. Sie sind diesen Bedingungen angepaßt und werden sich verändern können oder verändern

müssen, wenn die äußeren Umstände einem Wechsel unterworfen werden. Ein bei ungefähr 1000⁰ aus einer Schmelzlösung gebildeter Leucit kristallisiert als kubischer Kristall in kubischer Form aus. Er zerfällt beim Abkühlen unter Wahrung der äußeren Form in ein Aggregat von doppelbrechenden Kristallen von β-Leucit (siehe Fig. 522).

Die äußere Form ist jetzt dem Inhalt nicht mehr adäquat. Eine Substanz, die neu gebildete, findet sich in der Kristallform, der des Urminerales, die ihr selbst der ganzen Beschaffenheit nach nicht zukommt. Diese Erscheinung ist auf Modifikationsumwandlungen nicht beschränkt. Unter gewissen Umständen können auch Umbildungsprozesse ganz anderer Art unter teilweiser oder vollständiger Veränderung des chemischen Bestandes so vor sich gehen, daß die Kristallform des ursprünglichen Minerales erhalten bleibt. Die Form gibt uns dann Auskunft über das, was früher war; der Inhalt über das, was durch irgend eine Reaktion entstanden ist. Mineralien mit einer Kristallform, die anderen Mineralien (an deren Stelle sie gebildet wurden) entlehnt ist, heißen Pseudomorphosen oder Afterkristalle.

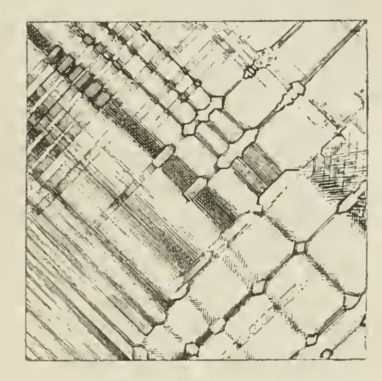


Fig. 522. α-Leucit in β-Leucit zerfallen. Schnitt nach dem Würfel.

Die Kristallform gestattet, das Edukt einer oder einer Reihe von chemischen Reaktionen zu erkennen, der mineralogische Inhalt das Produkt. Man sagt, das Produkt ist pseudomorph nach dem Edukt. In allen Fällen, wo das Edukt sich in chemischer Beziehung vom Produkt unterscheidet, muß durch das Zwischenmittel irgend welcher flüssiger oder gasförmiger Lösungen Material zu- oder weggeführt worden sein. Es ist dabei zwischen direkter und indirekter Pseudomorphosenbildung zu unterscheiden. Bei der direkten Pseudomorphosenbildung sind Auflösung und Neubildung ein gleichzeitiger Akt, zur gleichen chemischen Reaktion gehörig. Bei der indirekten Pseudomorphosenbildung können beide Vorgänge getrennt voneinander erfolgt sein, die Bildung einer vor der Auflösung entstandenen Schutzrinde kann dann allein die Erhaltung der ursprünglichen Form verständlich machen. Im ersteren Fall gestatten Edukt und Produkt alle wesentlichen Faktoren des chemischen Vorganges zu erkennen, im zweiten Falle bleibt ein mehr oder minder großes Gebiet von möglichen Zwischenreaktionen zunächst unbekannt. Die Unterscheidung, ob eine Pseudomorphose auf direktem oder indirektem Wege gebildet wurde, ist oft nicht leicht und bedarf sorgfältiger Beobachtung.

I. Die Entstehung direkter Pseudomorphosen

Wenn ein Mineral ganz oder zum Teil in Lösung übergeht, müssen zwei Fälle unterschieden werden. Es kann erstens das Verhältnis der in den gelösten, molekular dispersen Zustand übergegangenen chemischen Bestandteile genau dem Verhältnis entsprechen, das in der festen Phase herrscht, und unter leichten Änderungen der Bedingungen kann aus der Lösung das Mineral wieder ausfallen, das gelöst wurde. Dann sprechen wir von einer einfachen Lösung. Es ist das Mineral als solches unter gewissen Umständen mit der Lösung im Gleichgewicht, es gibt eine Konzentration, die als Sättigungskonzentration zugleich die Löslichkeit der Substanz angibt. Die Lösung kann aber anderseits mit einer Zersetzung, einer chemischen Reaktion in Verbindung stehen. Das Mineral ist, auch in größerer Menge, mit der Lösung nicht im Gleichgewicht. Im molekular dispersen Zustand bilden sich neue Molekelarten, die an Stelle des in Lösung übergegangenen Minerales auskristallisieren können. Eine Sättigungskonzentration des betreffenden Minerales in der betreffenden Lösung gibt es dann nicht. Damit ein Lösungsprozeß der ersten Art stattfindet, muß die Lösung an der Mineralsubstanz ungesättigt sein; jede Lösung der zweiten Art greift ein Mineral an.

Da durch die Auflösung neue Bestandteile in die Lösung gelangen, ändern sich in ihr die Sättigungsverhältnisse, sie kann an Molekelarten, die vorher gar nicht vorhanden waren oder deren Konzentration gering war, gesättigt werden: dann wird die Auflösung von einer Ausfällung begleitet. Stehen nun Auflösung und Ausfällung in einem bestimmten dynamischen Verhältnis zueinander, so entstehen direkte Pseudomorphosen.

Liesegang hat versucht, die zur Pseudomorphosenbildung notwendigen Bedingungen zu formulieren und experimentell zu ergründen. Zur Pseudomorphosenbildung ist eine gewisse Überrumpelung notwendig: es müssen zu jeder Zeit mehr Moleküle des Produktes an der Grenze des Urminerals gegen die Lösung vorhanden sein, als Teilchen des letzteren in Lösung gehen. Oder es müssen, wenn es sich im wesentlichen nur um eine Abgabe oder nur um eine Aufnahme von Stoff handelt, die dahinzielenden Prozesse so langsam und stetig verlaufen, daß eben die Form gewahrt bleibt.

Wir wollen den einfachen, von *Liesegang* untersuchten Fall einer doppelten Umsetzung betrachten. Eine wässerige Lösung von Silbernitrat wirke auf einen Steinsalzkristall ein. Indem NaCl aufgelöst wird, reagiert es mit dem $AgNO_3$ der Lösung unter Bildung des wenig löslichen und daher ausfallenden AgCl

$$NaCl + AgNO_3 \rightleftarrows [\underline{AgCl}] + NaNO_3.$$

Im wesentlichen ist die Reaktion eine Ionenreaktion

$$Na^- + Cl^- + Ag^+ \rightleftarrows AgCl + Na^+.$$

Ist die Lösung an Ag^+ stark konzentriert oder die Löslichkeit von NaCl in der Lösung gering, so sind an der Grenze des Steinsalzkristalles immer mehr Ag-Ionen vorhanden, als Chlor-Ionen in der gleichen Zeit in Lösung gehen können. Die Reaktion ist an die Oberfläche gebunden und greift nicht darüber in die Lösung hinaus. Im weiteren Verlauf diffundieren die Ag-Ionen durch die erstumgewandelten Schichten ins Kristallinnere, die Na-Ionen nach außen. Der Austausch findet natürlich auch kapillar auf Rissen usw. statt. Es entsteht eine Pseudomorphose. Ist hingegen die Konzentration an Silbernitrat etwas geringer oder die an Steinsalz im Lösungsmittel etwas größer, so kann sich um den Steinsalzkristall eine erste, durch Reaktion gebildete Membran von niedergeschlagenem AgCl bilden, durch die Na und Cl nach außen diffundieren. Dort erst treten sie sukzessive mit Ag^+ unter Neubildung von Silberchlorid in Reaktion. Es entsteht eine rundliche Hüllmasse von Silberchlorid um den ursprünglichen Steinsalzkristall, der herausgelöst wird. Überwiegt der Lösungsvorgang noch mehr den Ausscheidungsprozeß (relativ geringe Konzentration an Reaktionsmaterial gegenüber gelöster Eduktsubstanz), so findet die Reaktion ganz außerhalb des ursprünglichen Kristalles, ohne Beziehung zu ihm, in der Lösung statt, da eben, wo die reagierenden Molekeln oder Ionen zusammentreffen.

Die Pseudomorphosenbildung ist daher ein Vorgang, der nur unter besonderen physikalischen Umständen eintritt. Jede chemische Reaktion zwischen Mineral und Lösung aber kann unter entsprechenden, günstigen Umständen Pseudomorphosen liefern[1]). Darin liegt ja gerade die große Bedeutung derartiger Bildungen in der Natur. Sie geben uns über Reaktionen Auskunft, die auch sonst so und so viel mal erfolgen können und erfolgen werden, ohne daß der Verlauf als Pseudomorphose erkennbar ist. Eine Betrachtung der Pseudomorphosenbildung führt uns daher mit sicherer Hand in das Gebiet der physikalisch-chemischen Mineralogie ein.

2. Die Bildung der indirekten Pseudomorphosen

Wenn in dem zweitbetrachteten Beispiel der Reaktion zwischen NaCl und $AgNO_3$ der Raum des ursprünglichen und nun ausgelaugten Steinsalzkristalles nachträglich mit irgendeiner Substanz wieder ausgefüllt wird, entsteht eine indirekte Pseudomorphose dieser Substanz nach Steinsalz.

Ähnliches kann aber auch auf dem Umwege über Perimorphosen zustande kommen. Es bildet sich zunächst, sei es durch Reaktion des Minerals mit der Außenwelt, sei es durch einfache Ablagerung neu gebildeter Kristalle auf dem Urmineral als Träger, eine mehr oder weniger dicke Haut oder Schicht um den ursprünglichen Kristall. Das ist eine sogenannte Perimorphose oder Umhüllungspseudomorphose.

So sind kubisch tetraedrische Fahlerzkristalle ($4\,R^{II}S \cdot (As,Sb)_2S_3$) von Claustal und von anderen Orten nicht selten mit einer messinggelben Schicht von Kupferkies

[1]) Je weniger löslich das Edukt ist, umso eher werden nach obigem Pseudomorphosen zu erwarten sein.

überzogen. Quarz bildet auf manchen Mineralien, z. B. Schwerspat ($BaSO_4$) vollständige Überzüge. Pyrit (FeS_2) setzt sich in dichten Schichten und in Form kleiner Kristalle auf Fluorit (CaF_2) ab usw.

Wird nun der Kern im weiteren Verlauf chemischer Prozesse aufgelöst, so entstehen Hohlgebilde, gewissermaßen Negativabdrücke, wie sie auf Erzgängen nicht selten sind. Mit der Auslaugung Hand in Hand oder ihr folgend kann dann eine Ausfüllung vor sich gehen, wobei die Schutzrinde gewissermaßen Gußform für das neue Mineralaggregat ist. Es entstehen Ausfüllungspseudomorphosen oder Pleromorphosen. Bestehen Schutzrinde und Ausfüllung aus verschiedenem Material, so ist die Unterscheidung von direkten Pseudomorphosenbildungen leicht, sind sie aus gleichem Stoff oder geht später die Schutzrinde wieder verloren, so macht die Erkennung Schwierigkeiten. Bei gleichem Material ist immerhin die Struktur zwischen Schutzhülle und Ausfüllmasse deutlich verschieden und die Grenze mikroskopisch sichtbar. Übrigens gilt fast allgemein (von wenigen Spezialfällen abgesehen), daß Pseudomorphosen nicht einheitliche Individuen, sondern Aggregate einer oder mehrerer Substanzen darstellen, wie es für ganz verschieden struierte Kristallarten zu erwarten ist.

Den Perimorphosen und Pleromorphosen stellt man die Gesamtheit der übrigen Pseudomorphosenbildungen als eigentliche Pseudomorphosen gegenüber. Die Perimorphosen dürfen dabei mit jenen direkten Pseudomorphosen nicht verwechselt werden, die infolge vorzeitiger Sistierung der Umwandlung im Innern noch einen unveränderten Kern des Ursprungsminerals besitzen. Große Verdienste um die Kenntnisse der Pseudomorphosenbildung hat neben *Haüy, Haidinger, Breithaupt, Delesse, Sorby, Geinitz* der Mineraloge *R. Blum*, der die bis 1879 bekannten Bildungen dieser Art eingehend beschrieben hat.

Der nachstehenden Übersicht einiger wichtiger Typen liegt die übliche Haupteinteilung zugrunde, im einzelnen wird versucht, die Bildungen nach ähnlichen Reaktionskomplexen zusammenzufassen.

3. Einige wichtige Pseudomorphosenbildungen im Mineralreich

I. Umwandlungspseudomorphosen

Zwischen Edukt und Produkt ist ein deutlicher chemischer Zusammenhang erkennbar.

A. Paramorphosen

Edukt und Produkt sind von gleicher chemischer Zusammensetzung.

Beispiele:

SiO_2 — β-Tridymit nach α-Tridymit (pseudohexagonal nach hexagonal),
β-Cristobalit nach α-Cristobalit (pseudokubisch nach kubisch),
β-Quarz nach α-Quarz (trigonal trapezoedrisch nach hexagonal trapezoedrisch),

$[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$	β-Leucit nach α-Leucit (pseudokubisch nach kubisch),
$2[B_2O_6 \cdot 3\,B_2O_3]Mg_3 \cdot MgCl_2$	β-Boracit nach α-Boracit (pseudokubisch nach kubisch),
$[TiO_3]Ca$	β-Perowskit nach α-Perowskit (pseudokubisch nach kubisch),
C	Graphit nach Diamant (rhomboedrisch nach kubisch),
HgS	Zinnober nach Metacinnabarit (trigonal trapezoedrisch nach kubisch),
TiO_2	Rutil nach Brookit (tetragonal nach rhombisch),
	Rutil nach Anatas (sog. Captivos) (tetragonal nach tetragonal),
$[SiO_5]Al_2$	Sillimanit nach Andalusit (rhombisch nach rhombisch),
	Disthen nach Andalusit (triklin nach rhombisch),
$[CO_3]Ca$	Calcit nach Aragonit (rhomboedrisch nach rhombisch),
	z. T. Hornblende nach Augit (Uralitisierung usw.),
	Strahlstein nach Enstatit oder Diopsid.

In den genannten Fällen sind Edukt und Produkt Modifikationen ein und derselben Substanz. Bei den β—α-Pseudomorphosen handelt es sich um rein innerkonstitutionelle Veränderungen, die, wie wir Seite 337 gesehen haben, stets beim Überschreiten des Umwandlungspunktes erfolgen. Bei den übrigen Paramorphosen ist die Mitwirkung eines Lösungsmittels nicht ausgeschlossen, manchmal sogar wahrscheinlich. Sofern auch sie innere Vorgänge darstellen, können bloß unter den Umwandlungsbedingungen stabilere Modifikationen aus instabileren entstehen. Auf dem Umweg über Lösungen ist auch die entgegengesetzte Reihenfolge denkbar.

Die Pseudomorphosen von Rutil nach Brookit (in der sogenannten bipyramidalen Arkansitform) finden sich besonders schön am Magnet Cove in Arkansas. Rutilpseudomorphosen nach Anatas (sogenannte Captivos, Begleiter des Diamantes) sind aus Brasilien und dem Ural bekannt. Hornblenden und Augite dürfen wohl als Modifikationen gleicher Substanzen betrachtet werden, sind aber so komplizierte Mischkristalle, daß die Pseudomorphosen meist mit einem Stoffwechsel verbunden sind, also nicht mehr streng hierher gehören.

Auch Strahlstein und Diopsid weichen im Verhältnis Ca : Mg voneinander ab. Der Uralit ist sehr häufig als Pseudomorphosenbildung nach Augiten, beispielsweise in den sogenannten Augitporphyriten (z. B. Ural, Norwegen, Südtirol). Der grasgrüne, strahlsteinartige Smaragdit findet sich als Pseudomorphose nach Diallag in Gabbro (z. B. Wallis, Schweiz). Die Orientierung der Hornblendenfasern steht oft in Beziehung mit der Augitkristallform, wie bei den Paramorphosen überhaupt ein struktureller Zusammenhang zwischen Edukt und Produkt nicht selten erkennbar ist.

Zu den Paramorphosenbildungen könnte man noch eine Reihe von Erscheinungen zählen, die gleichfalls inneren Umwandlungen der Mineralien entsprechen, ohne daß die äußere Form und der Gesamtchemismus wesentlich verändert werden. Zunächst gehören hierher die Entmischungsvorgänge (siehe Seite 350), beispielsweise die Ausscheidung von TiO_2 aus Biotiten in Rutilform als Sagenitgewebe, die Hämatitschüppchenbildung in Carnallit und Feldspat als Entmischung des Fe_2O_3, durch das bei der Bildung Al_2O_3 teilweise ersetzt worden ist (Rotfärbung : Pseudomorphosen von rotem Feldspat nach gewöhnlichem Feldspat, rotem Carnallit nach weißem Carnallit), die Pseudomorphosen von Perthit nach Alkalifeldspat. Die entmischten Bestandteile sind hierbei häufig bestimmt orientiert. Aber auch Verbindungen können als solche ohne weitere äußere Einwirkung als durch Veränderung von Temperatur und Druck in

Komponenten zerfallen, wobei hin und wieder die äußere Form gewahrt bleiben mag. Das erste Stadium der bekannten Pseudomorphosen von Nephelin + Orthoklas nach Leucit (Pseudoleucite) kann von diesem Charakter sein, entsprechend der Gleichung:

$$2\,[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{K} \rightleftarrows [SiO_4]^{Al}_{K} + [SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}.$$

In einem zweiten Stadium wird ein Teil des K durch Na ersetzt.

Gering ist auch die chemische Änderung bei der zerfallartigen Pseudomorphose von Rutil + Magnetit nach Ilmenit

$$3\,FeTiO_3 + O \rightleftarrows 3\,TiO_2 + Fe_3O_4.$$

Sie ist aus dem Walliser Binnental bekannt.

Wenn bei der Kristallisation aus Schmelzlösungen, beziehungsweise aus Magmen, eine derartige Reaktion stattfindet, bildet sich oft nur eine äußere Reaktionszone, welche die Konturen des ursprünglichen Minerals noch erkennen läßt. Sie schützt den Kern vor weiterer Umsetzung mit der Schmelzmasse. Bekannt ist die Beziehung

$$SiO_2 + \text{Olivin} \rightleftarrows \text{Enstatit}.$$

Es wird darauf noch zurückzukommen sein.

B. Umwandlungspseudomorphosen mit teilweisem Stoffwechsel

a) Mit Stoffverlust

Häufig zeigen derartige unter Stoffwegfuhr entstandenen Pseudomorphosen eine poröse oder schwammige Textur, oder die Flächen sind eingesenkt bis eingebogen. Es gelang, manche dieser Pseudomorphosen künstlich nachzuahmen. So hat *Knop* Cupritkristalle mittels verdünnter Schwefelsäure und Kupfer pseudomorph nach letzterem hergestellt gemäß dem allgemeinen Reaktionsschema

$$Cu_2O + H_2SO_4 = Cu + CuSO_4 + H_2O.$$

Die Pseudomorphose Silberglanz nach Pyrargyrit wurde von *Berzelius* mittels Lösungen von Schwefelalkalien nachgeahmt.

1. Reduktionen und verwandte Prozesse

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiele des Vorkommens
Antimon (rhomboedrisch)	Sb	Sb_2O_3	Antimonblüte	Allemont (Dauphiné)
Kupfer (kubisch) . . .	Cu	Cu_2O	Cuprit (kubisch) . . .	Reichenbach (Oberstein)
Silber (kubisch) . . .	Ag	AgBr	Bromargyrit (kubisch)	Huelgoat (Bretagne)
Silber (kubisch) . . .	Ag	$Ag_5[SbS_4]$	Stephanit (rhombisch) .	häufig auf Erzgängen als sekundäre Bildung
Silber (kubisch) . . .	Ag	$Ag_3[SbS_3]$	Pyrargyrit (rhomboedrisch hemimorph) .	
Silber (kubisch) . . .	Ag	Ag_2S	Silberglanz (kubisch) .	
Bleiglanz (kubisch) . .	PbS	$PbSO_4$	Anglesit (rhombisch) .	Derbyshire
Magnetit (kubisch) . .	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Hämatit (rhomboedr.) .	Elba; Binnental
Hausmannit (tetragonal)	Mn_3O_4	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	Manganit (rhombisch) .	Ihlefeld (Harz)

2. Entwässerungen und abbauähnliche Pseudomorphosen

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiele des Vorkommens
Roteisenerz (rhomboedr.)	Fe_2O_3	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	Goethit (rhombisch)	Přibram
MgO (Periklas)	MgO	$MgO \cdot H_2O$	Brucit	künstlich
Willemit (rhombisch) . . .	$[SiO_4]Zn_2$	$[SiO_5]^{Zn_2}_{H_2}$	Hemimorphit (rhombisch hemimorph). . . .	Altenberg (Aachen)
Quarz	SiO_2	$[SiO_6 \cdot 5SiO_2]^{Al_2}_{Ca} 6H_2O$	Heulandit (monoklin)	Fassatal (in Mandelstein)
Quarz	SiO_2	$[SiO_6 \cdot 3SiO_2]^{Ca_2}_{(K,H)_4} \cdot 2\frac{1}{4} H_2O$	Apophyllit (tetragonal)	Kaukasus, San Francisco
Opal	$SiO_2 \cdot nH_2O$		Apophyllit (tetragonal)	Teplitz (in Hauyntephrit)
Quarzgel oder Quarz	$SiO_2 \cdot nH_2O$ oder SiO_2	$[SiO_4]_3{}^{Al_3}_{KH_2} \cdot [SiO_4]_3(Fe,Mg)_6$	Biotit (monoklin)	In Graniten, Myloniten

3. Zerfallähnliche Reaktionen mit Stoffwegfuhr (Auslaugung)

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiele des Vorkommens
Calcit (rhomboedr.) Aragonit (rhombisch)	$CaCO_3$	$CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$	Gaylussit (monoklin)	Obersdorf (Thüringen)
Cerussit (rhombisch)	$PbCO_3$	$PbCO_3 \cdot PbCl_2$	Phosgenit (tetragonal)	Malfadino (Sardinien); Tarnowitz
Silberglanz (kubisch)	Ag_2S	$3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$	Pyrargyrit (rhomboedrisch)	häufig
Kupferglanz (rhombisch)	Cu_2S	$Cu_2S \cdot Fe_2S_3$	Kupferkies (tetragonal hemim. II)	Devonshire
Jamesonit (rhombisch)	$2PbS \cdot Sb_2S_3$	$5PbS \cdot 4Sb_2S_3$	Plagionit (monoklin)	Neudorf (Anhalt)
Bleiglanz (kubisch)	PbS	$2PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$	Bournonit (rhombisch)	Kapnik
Polybasit (monoklin)	$9(Ag,Cu)_2S \cdot (Sb,As)_2S_3$	$5Ag_2S \cdot Sb_2S_3$	Stephanit (rhombisch)	Přibram
Buntkupfer (kubisch)	$3Cu_2S \cdot Fe_2S_3$	$Cu_2S \cdot Fe_2S_3$	Kupferkies (tetragonal hemim. II)	häufig
Zinnober (trigonal enantiomorph) .	HgS	$4Hg_2S \cdot (Sb,As)_2S_3$	Quecksilberfahlerz (kubisch hemim.)	Steiermark, Salzburg
Kupfer (kubisch) .	Cu	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Azurit (monoklin)	häufig
Brookit (rhombisch)	TiO_2	$CaTi[SiO_5]$	Titanit (monoklin)	Markirch (Elsaß)

Die Reaktionsprozesse, die zur Abscheidung von gediegenen Metallen führen, sind auf Erzgängen nicht selten. Naturgemäß sind besonders Edelmetalle leicht reduzierbar. In Analogie dazu fallen manchmal gediegen Gold oder Silber bereits aus Lösungen aus, die der reduzierenden Einwirkung von Eisenkies, Kupferkies oder Bleiglanz ausgesetzt sind. Stärkere Reduktionsmittel benötigt schon die Bildung von Quecksilber, Wismut, Kupfer und Blei. Aus Goldtelluriden haben Atmosphärilien häufig Te weggelöst und Gold zurückgelassen (Cripple Creek, Nordamerika). Der Pseudomorphose Magnetit nach Hämatit durch reduzierende Lösungen oder Gase bei meist etwas erhöhter Temperatur entspricht im großen Maßstabe die Umwandlung von Hämatitlagerstätten in Magnetitlager am Kontakt mit Eruptivgesteinen (beispielsweise am Pegmatitkontakt bei Grängesberg, zentrales Schweden).

Verwesungsprozesse organischer Substanzen üben ebenfalls reduzierende Wirkung aus (Kupferausscheidung am Grubenholz, im Kupferschiefer als Anflug auf Fischschuppen).

Besonderes theoretisches Interesse kommt manchen der unter 2 genannten Pseudomorphosen zu. Die einfachen Entwässerungen sind in ihrem Anfangsstadium meist als Trübungen erkennbar. Die Pseudomorphosen von Quarz, Kieselsäuregel oder Opal nach Zeolithen stimmen in ihrem Produkt mit dem sogenannten kristallographisch-chemischen Abbau überein, der von *Rinne* untersucht worden ist. Damit soll nicht gesagt sein, daß alle derartigen Pseudomorphosen diese einfache Entstehungsweise besitzen, manchmal wird die Entstehung eine indirekte sein (siehe auch Verdrängungspseudomorphosen).

Der experimentelle kristallographisch-chemische Abbau besteht in folgendem: Mittels verdünnter Säuren lassen sich aus manchen Zeolithen alle Bestandteile bis auf SiO_2, das zu wasserhaltigem Gel wird, ausziehen, ohne daß der Zusammenhalt, also die Kristallform, verloren geht. Es entsteht eine schwammige Pseudomorphose nach dem Zeolith, die oft sogar noch in optischer Beziehung ähnlich reagiert wie das Ursprungsmineral. Es sind aus dem Kristallgebäude große Teile weggebrochen worden, ohne den Gesamtzerfall nach sich zu ziehen; Heulandite, Brewsterite, Desmine geben derartige Pseudomorphosen. Der Zusammenhang des entstandenen Kieselsäuregeles ist geringer bei Harmotom, Phillipsit, und wahrt die ursprüngliche Form gar nicht mehr bei Skolezit und Natrolith.

Auch Alkali-Titanverbindungen lassen sich zu TiO_2 abbauen.

Der Koenenit ($Al_2O_3 \cdot 3MgO \cdot 2MgCl_2 \cdot 6H_2O$) gibt beim Kochen mit Wasser $MgCl_2$, beim Einwirken konzentrierter Salmiaklösung auch noch MgO ab und wird zu einer Tonerdegelpseudomorphose.

Von ähnlichem Charakter sind die Bleichungsprozesse der Biotite, die Chloritisierung der Biotite, die Kaolinisierung der Biotite.

Das Endprodukt der ersten Reihe ist ein Kieselsäuregel, der Vorgang wird als Baueritisierung bezeichnet.

Der Biotit $[SiO_4]_3 {}^{Al_3}_{KH_2} \cdot [SiO_4]_3(Mg, Fe)_6$ verliert zunächst einen Teil des Magnesiums und Eisens, er wird zu farblosem Glimmer gebleicht. Im ersten Abbaustadium

erscheint er oft goldig schimmernd (Katzengold). Später gehen auch Tonerde und Alkalien in Lösung. Quarzpseudomorphosen nach Glimmer, die auf ähnlichem Wege enstanden sein mögen, sind in stark dynamometamorphen Gesteinen (Myloniten) wahrgenommen worden. *Dreibrodt* hat kohlesäurehaltiges Wasser auf Biotit einwirken lassen und folgendes Resultat erhalten (Gewichtsprozente).

	Ursprünglicher Biotit	Gebleichter Biotit nach 5 Wochen
SiO_2 . . .	35,05	39,02
TiO_2 . . .	1,95	2,23
Al_2O_3 . . .	16,18	15,46
Fe_2O_3 . . .	8,34	10,39
FeO . . .	24,56	18,74
MgO . . .	3,67	1,89
CaO . . .	Sp.	—
MnO . . .	1,00	0,62
Na_2O . . .	2,41	1,37
K_2O . . .	5,09	4,50
H_2O . . .	2,36	6,46

Konzentrierte Salzsäure bei 80—85° gibt einen Ausbleichungsrückstand von SiO_2 = 89,99 %, R_2O_3 = 1,07 %, MgO = 0,75 %, H_2O = 7,99 %.

Bei der in der Natur außerordentlich häufigen Chloritisierung der Biotite tritt besonders ein Verlust an Alkalien ein. Manche Verbindungen zerfallen unter der Einwirkung von Lösungen in Einzelbestandteile, von denen ein Teil weggeführt werden kann. Besonders die Sulfosalze und ihre Verwandten sind sehr empfindlich. Unter 3 sind einige derartige Pseudomorphosen angeführt. Entsteht wieder eine neue Doppelverbindung, so ist jedoch auch eine Materialzufuhr denkbar.

b) Umwandlungspseudomorphosen mit Stoffaufnahme

1. Oxydationen

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiel des Vorkommens
Antimonblüte (monoklin)	Sb_2O_3	Sb	Gediegen Antimon (rhomboedrisch) . .	Allemont
Hämatit (rhomboedr.)	Fe_2O_3	Fe_3O_4	Magnetit (kubisch) .	sehr häufig
Pyrolusit	MnO_2	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	Manganit (rhombisch)	sehr häufig
Polianit (tetragonal) .	MnO_2	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	Manganit (rhombisch)	—
Anglesit (rhombisch)	$PbSO_4$	PbS	Bleiglanz (kubisch) .	Leadhills, Schottland
Eisenvitriol (monokl.)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	FeS_2	Markasit (rhombisch) oder Pyrit (kubisch)	sehr häufig
Covellin (monoklin) .	CuS	Cu_2S	Kupferglanz (rhomb.)	häufig
Auripigment (rhombisch)	As_2S_3	AsS	Realgar (monoklin) .	sehr häufig
Nickelblüte (monoklin)	$Ni_3As_2O_8 \cdot 8H_2O$	$NiAs_2$	Chloanthit (kubisch paramorph) . . .	sehr häufig
Kobaltblüte (monokl.)	$Co_3As_2O_8 \cdot 8H_2O$	$CoAs_2$	Speiskobalt (kubisch paramorph) . . .	sehr häufig

2. Hydratbildungen und ähnliche Vorgänge (z. T. mit Oxydation)

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiel des Vorkommens
Gips (monoklin) . .	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$	Anhydrit (rhombisch)	sehr häufig
Brauneisen (Limonit)	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	Fe_2O_3	Hämatit (rhomboedr.)	sehr häufig
		Fe_3O_4	Magnetit (kubisch) .	sehr häufig
Brucit (rhomboedrisch)	$MgO \cdot H_2O$	MgO	Periklas (kubisch) . .	

3. Karbonatisierung und Hydratisierung

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiele des Vorkommens
Hydromagnesit . .	$3MgCO_3 \cdot Mg{(OH)_2 \atop 3H_2O}$	MgO	Periklas (kubisch)	Im Predazzit von Predazzo
Malachit (monoklin)	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	CuO	Cuprit (kubisch) .	Chessy
Azurit (monoklin)	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	CuO	Cuprit (kubisch) .	Chessy; Banat
Azurit	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Malachit	häufig
Malachit	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	Azurit	häufig

4. Verschiedene Additionspseudomorphosen

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiel des Vorkommens
Silberglanz (kubisch)	Ag_2S	Ag	gediegen Silber (kub.)	Freiberg, Sachsen
Kerargyrit (kubisch)	$AgCl$	Ag	gediegen Silber (kub.)	—
Skapolithe (tetragonal)	Al-Silikat	Al-Silikat	Plagioklase (triklin) .	häufig
Leadhillit (monoklin)	Pb-Sulfat-Karb.-— Hydroxyd	PbS	Bleiglanz (kubisch) .	—
Buntkupfererz . . .	$3Cu_2S \cdot Fe_2S_3$	Cu_2S	Kupferglanz (rhomb.) .	Dillenburg; Cornwall
Kupferkies	$Cu_2S \cdot Fe_2S_3$	Cu_2S	Kupferglanz (rhomb.) .	Cornwall
Granat, Sillimanit, Glimmer, Spinell .	Tonerdesilikate bezw. Aluminate	Al_2O_3	Korund (rhomboedrisch)	Nordamerika

Pseudomorphosen mit Stoffaufnahme sind relativ selten. Die Volumvermehrung hat oft ein Zerbersten zur Folge, die ursprüngliche Form wird zerstört. Die wenigen Pseudomorphosen dieser Art zeigen deshalb manchmal geborstene oder aufgequollene Umgrenzung. Die Prozesse sind die Umkehrung derjenigen, die bei den Pseudomorphosen mit Stoffverlust statthaben.

Oxydation, Karbonatisierung und Hydratation sind besonders typisch für die Reaktion der Atmosphäre mit den Mineralien. Es sind

Prozesse, die das Kennzeichen der Verwitterung sind und denen, von Pseudomorphosenbildung abgesehen, eine große Bedeutung im Haushalte der Natur zukommt.

Prozesse wie die Limonitisierung der Eisenerze, die Vitriolbildung der Sulfide, die Ockerbildung des Wismutes, die Blütenbildung der As und Sb enthaltenden Mineralien, die Blau- und Buntfärbung (Covellin) des Kupferglanzes und anderer Kupfererze sind Merkmale der Oxydations- und Verwitterungszone der Erzlagerstätten (Eiserner Hut der Lagerstätten). Manche dieser Bildungen (Nickelblüte oder Annabergit = apfelgrün; Kobaltblüte oder Erythrin = pfirsichblütenrot) geben direkt Auskunft über die chemische Zusammensetzung der Ursprungssubstanz oder der unter oberflächlichem Anflug liegenden derben Erzmasse. Die Auripigmentisierung des roten Realgars (Gelbfärbung) findet schon durch Lichteinwirkung statt.

Die Hydratisierung des Anhydrites hat im großen Maßstabe in den ursprünglich wasserfrei abgesetzten Sulfatlagern stattgefunden. Die Volumvermehrung gibt sich in einer Quell- oder Staufältelung der Schichten nicht selten zu erkennen.

Azurit und Malachit sind gegenseitig pseudomorph zueinander. Komplexer sind die Reaktionen der unter 4 zusammengestellten Pseudomorphosen. Die Skapolithisierung der Plagioklase, als echte Pseudomorphosenbildung selten, ist als Umwandlung ohne Formerhaltung von erheblicher Ausdehnung. Sie ist an die Kontaktregion gewisser, aus heißen Schmelzlösungen (Magmen) gebildeter Gesteine (basische Eruptivgesteine) gebunden und gibt Zeugnis, daß diese chloridreiche Dämpfe oder Lösungen abgegeben haben. Auch der umgekehrte Prozeß findet in der Natur als Pseudomorphosenbildung statt. So sind die Skapolithe von Grua (Norwegen) und Kragerö in ein Aggregat von Albit verwandelt worden. Gleichzeitig findet sich dort auch Epidot, der durch Wasseraufnahme aus dem Mejonitanteil der Skapolithe entstanden ist:

$$\left[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2\right]_3 {}^{Al_3}_{Na_3} \cdot NaCl \rightleftarrows NaCl + 3\left[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2\right]{}^{Al}_{Na}$$

$$\left[SiO_6 \cdot SiO_2\right]_3 {}^{Al_6}_{Ca_3} \cdot CaO + H_2O + 2\,CaCO_3 \rightleftarrows 2\left[SiO_4\right]_3 \begin{matrix} Al_2 \\ Al(OH) \\ Ca_2 \end{matrix} + 2\,CO_2$$

Durch Einwirkung verschiedener alkalischen oder sauren Lösungen finden Additionsreaktionen statt. Auch das Meerwasser vermag derartige Umwandlungen zu erzeugen, sind doch beispielsweise die 2000 Jahre alten Bleischlacken von Laurion in Griechenland durch dieses zu einem Teil in Laurionit umgewandelt worden. Auf ähnliche Weise bildet sich aus Kupfer Atakamit.

SiO_2-reiche Lösungen oder Schmelzen silizieren die Substanzen. Die Pseudomorphosen nach Korund werden von Nordamerika gemeldet, meistens blieb bei derartigen Prozessen jedoch die Form nicht gewahrt.

c) Umwandlungspseudomorphosen mit teilweisem Stoffaustausch

Die weitaus häufigsten Pseudomorphosen gehören dieser und der nächsten Gruppe an. Es hat eine Stoffaufnahme und Stoffabgabe stattgefunden. Bei den vorerst zu besprechenden Pseudomorphosen ist zwischen Edukt und Produkt jedoch immer noch eine chemische Verwandtschaft erkennbar, nur ein Teil des chemischen Bestandes ist ersetzt worden. Man kann wieder ähnliche Typen unterscheiden wie in den bisherigen Gruppen. Repräsentanten derartiger Umwandlungen mögen zunächst zusammengestellt werden. Einige einfache und übersichtliche, doppelte Umsetzungen sind vorangestellt.

1. Einfache doppelte Umsetzungen

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiel des Vorkommens
Baryt (rhombisch)	$BaSO_4$	$BaCO_3$	Witherit (rhombisch)	Auf Gängen Alston-moor
Baryt (rhombisch)	$BaSO_4$	$BaCa(CO_3)_2$	Barytocalcit (monoklin)	Alston-moor
Gips (monoklin)	$CaSO_4 \cdot 2HO_2$	$CaCO_3$	Kalkspat (rhomboedrisch)	In Gesteinen; nicht selten. Eisleben
Strontianit (rhombisch)	$SrCO_3$	$SrSO_4$	Coelestin (rhombisch)	In Erzgängen, nicht selten
Calcit (rhomboedrisch) / Aragonit (rhombisch)	$CaCO_3$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Gips (monoklin)	In Gesteinen, nicht selten
Calcit (rhomboedrisch)	$CaCO_3$	$CaSO_4$	Anhydrit (rhombisch)	In Gesteinen
Witherit (rhombisch)	$BaCO_3$	$BaSO_4$	Baryt (rhombisch)	Cumberland
Calcit (rhomboedrisch)	$CaCO_3$	$CaSO_4$	Anhydrit (rhombisch)	In Bohnerz von Kandern
Cerussit (rhombisch)	$PbCO_3$	$PbSO_4$	Anglesit (rhombisch)	Leadhills (Erzgänge)
Wulfenit (tetragonal paramorph)	$PbMoO_4$	PbS	Bleiglanz (kubisch)	Erzgänge, Hausbaden
Cerussit (rhombisch)	$PbCO_3$	PbS	Bleiglanz (kubisch)	In Erzgängen, häufig
Pyromorphit (hexagonal paramorph)	$3(P_2O_8Pb_3) \cdot PbCl_2$	PbS	Bleiglanz (kubisch)	Mies
Bleiglanz (kubisch)	PbS	$3(P_2O_8Pb_3) \cdot PbCl_2$	Pyromorphit (hexagonal paramorph)	In Erzgängen Freiberg, Cornwall usw.
Calcit (rhomboedrisch)	$CaCO_3$	CaF_2	Fluorit (kubisch)	Schwarzenberg (Erzgebirge)
Fluorit (kubisch)	CaF_2	$CaCO_3$	Calcit (rhomboedrisch)	Teufelsgrund (Schwarzwald)
Pyrit (kubisch paramorph)	FeS_2	$FeAsS$	Arsenkies (rhombisch)	In Erzgängen Freiberg
Pyrit (kubisch paramorph)	FeS_2	Ag_2S	Silberglanz (kubisch)	In Erzgängen
Kupferglanz (rhombisch)	Cu_2S	PbS	Bleiglanz (kubisch)	Canton Mine (Ga.)
Scheelit (tetragonal paramorph)	$CaWO_4$	$(Fe, Mn)WO_4$	Wolframit (monoklin)	In Zinnerzgängen, z. B. Cornwall
Wolframit (monoklin)	$(Fe, Mn)WO_4$	$CaWO_4$	Scheelit (tetragonal paramorph)	
Smithsonit (rhomboedrisch)	$ZnCO_3$	$CaCO_3$ / $MgCa(CO_3)_2$	Calcit (rhomboedrisch) / Dolomit (rhomboedrisch paramorph)	Granby (Missouri)
Hemimorphit	$Zn_2H_2SiO_5$	ZnS	Zinkblende	
Dolomit (rhomboedrisch paramorph)	$MgCa(CO_3)_2$	$CaCO_3$	Calcit (rhomboedrisch)	Auf Erzgängen, häufig
Cerussit (rhombisch)	$PbCO_3$	$CaCO_3$	Calcit (rhomboedrisch)	Granby (Missouri)

2. Oxydationen

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiel des Vorkommens
Goethit (rhombisch)	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	FeS_2	Pyrit (kubisch paramorph)	Oppenau (Baden) Quittein (Mähren)
Limonit (Brauneisen)	$2 Fe_2O_3 \cdot 3 H_2O$	$FeS \cdot nS$	Magnetkies (hexagonal)	Sehr häufig (Oxydationszone)
Hämatit (Roteisen)	Fe_2O_3			
Valentinit (rhombisch)	Sb_2O_3	Sb_2S_3	Antimonit (rhombisch)	
		Bi_2S_3	Wismutglanz (rhombisch)	
Wismutocker (dicht)	Bi_2O_3	$3(Pb, Cu_2)S \cdot Bi_2S_3$	Aikinit (rhombisch)	Schriesheim, Beresowsk
Mennige (dicht)	Pb_3O_4	PbS	Bleiglanz (kubisch)	Kall (Eifel); Mexiko
		$3 FeAsO_4 \cdot Fe(OH)_3 \cdot 6 H_2O$	Pharmakosiderit (kubisch hemimorph)	Sehr häufig in Oxydationszone
Roteisen (meist dicht)	Fe_2O_3	$FeCO_3$	Siderit (rhomboedrisch)	
		$(Fe, Mg)CO_3$	Ankerit (rhomboedrisch)	
		$(Fe, Mn)WO_4$	Wolframit (monoklin)	Häufig in Gesteinen der äußeren Zone
		$(Fe, Mg)_2SiO_4$	Olivin (rhombisch)	
Roteisen oder Brauneisen	Fe_2O_3 oder $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	$(Fe, Mg)SiO_3$	Augite, Hornblenden (rhombisch oder monoklin)	
		Na-Fe-Silikat	Arfvedsonit (monokl.)	
		K-Fe-Mg-Al-Silikat	Biotit (monoklin)	
		Fe-Al Silikat	Staurolith (rhombisch)	
Pyrolusit	MnO_2	$MnSiO_3$	Rhodonit (triklin)	Gross Veitsch
Molybdit (dicht)	MoO_3	MoS_2	Molybdänit (hexagonal)	Ilmengebirge

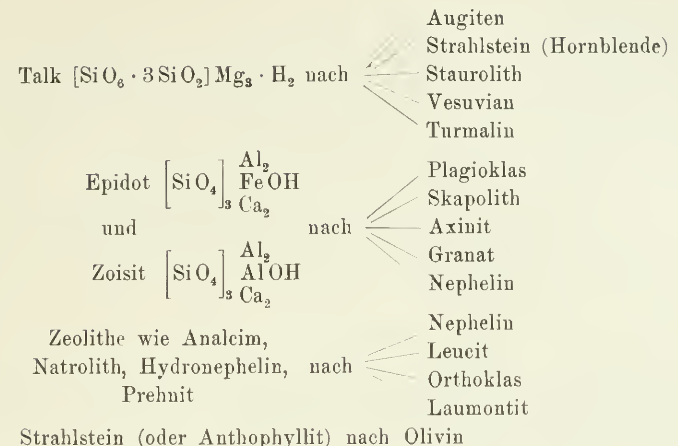
3. Karbonatisierung

Produkt		Edukt		
Name	Chemismus	Chemismus	Name	Beispiel des Vorkommens
		Cu_2S	Kupferglanz (rhombisch)	Häufig unter Einfluß von Atmosphärilien
Malachit (monoklin)	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	$4 Cu_2S \cdot (As, Sb)_2S_3$	Kupferfahlerz	
		$CuCl_2 \cdot 3 Cu(OH)_2$	Atakamit (rhombisch)	
Cerussit (rhombisch)	$PbCO_3$	PbS	Bleiglanz (kubisch)	

4. Pseudomorphosen gesteinbildender Mineralien unter dem Einfluß wässeriger Lösungen oder Dämpfe

Produkt		Edukt	
Name	Chemismus	Chemismus	Name
Muskowit, Sericit, Phengit, Damourit	$[Al(SiO_4)_3]\begin{smallmatrix}Al_2\\(K,\ Na)H_2\end{smallmatrix}$ und SiO_2-reicher	$n \cdot [SiO_5]\,Al_2$	Andalusit Disthen
		$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3]\begin{smallmatrix}Al_2\\(K,\ Na)_3\end{smallmatrix}$	Alkalifeldspäte
		$[SiO_4\,F_2]\,Al_2$	Topas
		$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3]\begin{smallmatrix}Al_2\\Na_3\end{smallmatrix} \cdot NaCl$ $[Al(SiO_6 \cdot SiO_2)_3]\begin{smallmatrix}Al_5\\Ca_3\end{smallmatrix} \cdot CaO$	Skapolithe
		$[Al(B_2O_5)_3]\,Al_3 \cdot 4\,[Al(SiO_4)_3]\,R^{I}_{9}$	Turmalin
		$3\,[Al(SiO_4)_3]\,Al_3 \cdot 1\,[Mg(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\,Mg_5 \cdot H_2O$	Cordierit
		$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\begin{smallmatrix}Al\\Be_3\end{smallmatrix}$	Beryll
		$[Al(SiO_4)_3]\begin{smallmatrix}Al_2\\Na_3\end{smallmatrix}$	Nephelin
Pyrophyllit	$[Si(SiO_4)_3]\begin{smallmatrix}Al_2\\H_2\end{smallmatrix}$	$n \cdot [SiO_5]\,Al_2$	Disthen
Kaolin	$[SiO_6 \cdot SiO_2]\begin{smallmatrix}Al_2\\H_2\end{smallmatrix} \cdot OH_2$	$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2)_3]\begin{smallmatrix}Al_2\\K_3\end{smallmatrix}$	Alkalifeldspäte
		$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\begin{smallmatrix}Al_2\\K_3\end{smallmatrix}$	Leucit
		$[Al(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\begin{smallmatrix}Al\\Be_3\end{smallmatrix}$	Beryll
		$[SiO_4 \cdot F_2]\,Al_2$	Topas
Cimolit	(K-haltiger Pyrophyllit)	$[Si(SiO_4)_3]\,R^{II}_4$	Augit
Chlorite	$[SiO_6 \cdot SiO_2]\begin{smallmatrix}H_2\\Mg_3\end{smallmatrix} \cdot OH_2$ mit $[SiO_6]\begin{smallmatrix}Al_2\\Mg\end{smallmatrix} \cdot Mg(OH)_2 \cdot OH_2$	$[Al(SiO_4)_3]\begin{smallmatrix}(Al,\ Fe)\\R^{II}_3\end{smallmatrix}$	Granat
		$[Mg(SiO_6 \cdot 3\,SiO_2)_3]\,R^{II}_{11}$	Hornblenden
		$3\,[Al(SiO_4)_3]\,Al_3 \cdot [Mg(SiO_4 \cdot SiO_2)_3]\,Mg_5 \cdot H_2O$	Cordierit
		$[Al(SiO_4)_3]\begin{smallmatrix}Al_2\\K\\H_2\end{smallmatrix} \cdot [Mg(SiO_4)_3]\,Mg_5$	Biotit
Serpentin	$[SiO_6 \cdot SiO_2]\begin{smallmatrix}Mg_3\\H_2\end{smallmatrix} \cdot OH_2$	$[Mg(SiO_6 \cdot SiO_2)_3]\,Mg_{11}$	Olivin ferner Augit, Granat

Ferner:



Strahlstein (oder Anthophyllit) nach Olivin

Leukoxen (vorzugsweise Titanit) nach Ilmenit.

5. Umwandlungspseudomorphosen bei höherer Temperatur
(z. T. Umkehr der unter 4 genannten)

Granat nach Vesuvian; Biotit nach Skapolith oder Hornblende; Epidot + Biotit nach Augit; Forsterit + Spinell nach Skapolith; Orthoklas + Nephelin nach Leucit; Orthoklas nach Laumontit, Prehnit oder Analcim, Albit nach Laumontit; Kelyphit (= Gemenge von Spinell + Pyroxen (± Feldspat)) nach Granat.

Die unter 1 erwähnten einfachen doppelten Umsetzungen bestehen in einem Austausch des Säure- und Basenanteils salzartiger Verbindungen. Es handelt sich um Prozesse, die am Beispiel Silbernitratlösung-Steinsalzkristall verfolgt worden sind. Experimentell lassen sich die meisten von ihnen leicht realisieren.

Becquerel, *Sorby*, *Doelter*, *Knop*, *Schneider* und andere haben in dieser Hinsicht Versuche angestellt. So erhält man durch lange Einwirkung von Bleinitrat- oder Bleichloridlösungen auf Kalkstein Cerussit. Eine Lösung von Natriumbikarbonat kann Gips in Aragonit umwandeln. Im großen Maßstab haben derartige Reaktionen in der Natur den Schaumkalk oder Aphrit erzeugt, der ein blättriges, weißes lockeres Aggregat darstellt, das nach *Rose* und *Wetzel* aus Gips entstanden ist (Gera, Hettstedt, Lauterberg am Harz usw.). Aragonit findet sich überhaupt gerne mit Gips in Vergesellschaftung (Spanien, Salzburg, Sizilien usw.). Bei der Einwirkung von Kupfernitratlösung auf Kalkstein erhielt *Becquerel* zunächst Gerhardtit $(NO_3)Cu_2 \cdot 3\,Cu(OH_2)$; daraus entstand Malachit oder Kupferlasur unter dem Einfluß von Alkalikarbonatlösung. Kupferchloridlösungen pseudomorphosieren Calcit ebenfalls zu Malachit. Aus Baryt (Schwerspat) entsteht Witherit, wenn Sodalösungen bei 150° C wirksam sind. *Sorby* erhielt Eisenspat (Siderit) pseudomorph nach Kalkspat durch Behandlung des letzteren mit $FeCl_2$-Lösungen usw.

Betrachten wir die Tabelle, so nehmen wir wahr, daß nicht etwa nur bestimmte Mineralien (beispielsweise Sulfate nach Karbonaten) pseudomorph sind, sondern daß die Pseudomorphie eine wechselseitige sein kann. Das ist der Ausdruck eines wichtigen Gesetzes, des sogenannten Massenwirkungsgesetzes. Es reguliert die Gleichgewichte

verdünnter Lösungen und damit auch die Ausfällungen. Nach dem Massenwirkungsgesetz (entdeckt von *Guldberg* und *Waage*) ist die Geschwindigkeit eines stofflichen Umsatzes in molekular dispersem Zustand bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck proportional dem Produkt der aktiven Massen der umsatzfähigen Molekeln.

In Gasgemischen sind die aktiven Massen proportional der Molekularvolumkonzentration oder dem Partialdruck jeder Molekelart, sofern diese nur mit dem Koeffizienten 1 an der Reaktionsgleichung teilnehmen. Ist der Reaktionskoeffizient n, so ist die aktive Masse proportional der n^{ten} Potenz der Molekularkonzentration oder des Partialdruckes. In verdünnten Lösungen gelten die gleichen Beziehungen hinsichtlich der Molekularkonzentrationen in der Volumeneinheit (Anzahl Mol pro Liter).

Lautet also beispielsweise die Reaktion (molekular)

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

und sind c_A, c_B, c_C, c_D die entsprechenden Konzentrationen, so ist die Geschwindigkeit der von links nach rechts verlaufenden Reaktion in molekular dispersem Zustand gegeben durch

$$v_1 = k_1 \cdot c_A \cdot c_B,$$

die Geschwindigkeit der von rechts nach links verlaufenden Reaktion ist

$$v_2 = k_2 \cdot c_C \cdot c_D,$$

k_1 und k_2 sind Konstanten.

Im Gleichgewicht müssen beide Geschwindigkeiten einander gleich sein, woraus folgt, daß unter den betreffenden Bedingungen

$$\frac{c_A \cdot c_B}{c_C \cdot c_D} = \frac{k_1}{k_2} = K = \text{eine Konstante sein muß.}$$

K heißt die Gleichgewichtskonstante.

Sie würde sich nach den obigen Darlegungen für die Reaktion

$$n\,A + m\,B \rightleftarrows p\,C + q\,D$$

berechnen zu:

$$\frac{c_A{}^n \cdot c_B{}^m}{c_C{}^p \cdot c_D{}^q} = K.$$

Ist die Lösung nicht sehr verdünnt, so sind die Molekularkonzentrationen den aktiven Massen nicht mehr streng proportional.

K ist bei konstantem Druck von der Temperatur (im gasförmigen Zustand und in verdünnten Lösungen) wie folgt abhängig:

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{Q}{R T^2}.$$

Es handelt sich um eine Differentialgleichung. ln ist der natürliche Logarithmus, Q ist die Wärmetönung der Reaktion (+, wenn Wärme aufgenommen wird); R ist die Gaskonstante; T die absolute Temperatur, von der ausgegangen wird [1]).

Eine analoge Gleichung gibt die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vom allseitigen Druck an, wenn die Temperatur konstant ist.

---

[1]) Q und ΔV beziehen sich auf den molekularen Umsatz in Richtung von den im Nenner des Bruches K stehenden Substanzen nach den im Zähler stehenden Bestandteilen. (A, B = Produkte.)

$\frac{d \ln K}{d p} = \frac{-\Delta V}{R T}$, wobei ΔV die Volumenzunahme bedeutet, die beim Fortschreiten der Reaktion um 1 Mol stattfindet. Die Gleichung bedeutet, daß in einem bei konstanter Temperatur komprimierten System das Gleichgewicht sich nach derjenigen Seite verschiebt, nach welcher die Reaktion unter Volumverminderung vor sich geht.

Betrachten wir nun die Auflösung einer sich zum Teil dissoziierenden Verbindung. Wir brauchen dabei der Einfachheit halber auf die früher erwähnten Hydratbildungen keine Rücksicht zu nehmen.

Das Gesetz lautet beispielsweise in bezug auf die Reaktion

$$Ba^{++} + SO_4'' \rightleftarrows BaSO_4$$

$$K = \frac{c_{Ba} \cdot c_{SO_4}}{c_{BaSO_4}}.$$

Solange nun Baryt als Bodenkörper vorhanden ist, muß die Konzentration des in Lösung befindlichen $BaSO_4$ selbst eine Konstante sein, so daß $c_{Ba} \cdot c_{SO_4} = K_1$ wird. Man nennt dieses Produkt das Ionenprodukt oder Löslichkeitsprodukt. Für eine mit Witherit im Gleichgewicht befindliche Lösung würde analog gelten $c_{Ba} \cdot c_{CO_3} = K_2$. Daraus folgt für eine mit beiden Substanzen im Gleichgewicht befindliche Lösung

$$\frac{c_{SO_4}}{c_{CO_3}} = \frac{K_1}{K_2} = K_3.$$

Das Verhältnis zwischen Carbonat- und Sulfationen ist bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck konstant.

Werden der Lösung SO_4-Ionen (etwa als Na_2SO_4) zugefügt, so muß Witherit in Baryt umgewandelt werden, damit das Verhältnis wieder konstant wird. Denn dadurch kommen CO_3-Ionen in Lösung und fallen SO_4-Ionen aus. Umgekehrt verursacht Addition von CO_3-Ionen (etwa als Na_2CO_3) Bildung von Witherit auf Kosten von Baryt. Ob die eine oder die andere Reaktion stattfindet, hängt somit von der Zusammensetzung und Konzentration der Lösung ab. Ionisierbare Salze sind in Lösungen, die eines der Salzionen enthalten, schwerer löslich als in reinem Wasser. Sie sind im allgemeinen leichter löslich, wenn in den Lösungen ein fremdes Ion vorhanden ist. Gestört werden diese einfachen Beziehungen, wenn neue komplexe Verbindungen sich bilden.

Zum gleichen Resultat kommen wir natürlich, wenn die allgemeine Reaktion (ohne Berücksichtigung der Dissoziationen)

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$$

der Diskussion zugrunde gelegt wird. Es muß darauf bezogen:

$$\frac{c_{BaSO_4} \cdot c_{Na_2CO_3}}{c_{BaCO_3} \cdot c_{Na_2SO_4}} = K \text{ sein.}$$

Erhöhte Na_2CO_3-Konzentration hat Verkleinerung der $BaSO_4$-Konzentration in der Lösung zur Folge. $BaCO_3$ bildet sich auf Kosten des $BaSO_4$ und wird ausfallen, sobald die Sättigungskonzentration erreicht ist.

Durch das Massenwirkungsgesetz wird somit die Richtung der Pseudomorphosenbildung durch verdünnte Lösungen oder Gase geregelt.

Die inneren Gleichgewichte molekular disperser Phasen bestimmen überhaupt Kristallisation und Auflösung. Denn sobald eine Molekelart in der homogenen Phase eine Konzentration erhält, die größer als die Sättigungskonzentration ist, kann sie ausfallen. Sie muß, sofern sie als Bodenkörper vorhanden ist, in Lösung gehen, wenn das Gleichgewicht eine höhere als die vorhandene Konzentration verlangt.

Die Oxydationsprozesse sind analog den früher besprochenen für die Verwitterungszone charakteristisch. Die Eisenoxyd- und Hydroxydbildung kennzeichnet den ganzen Reaktionskomplex. Bei den Oxydationen eisenreicher Silikate bleibt oft noch SiO_2 als Quarz oder Opal übrig.

Von ganz besonderer Bedeutung sind Umwandlungen, wie die unter 4 zusammengestellten. Es handelt sich um Veränderungen vorwiegend gesteinsbildender Mineralien, die unter gewissen Bedingungen stets erfolgen. Meist ist ein Zerfall, eine Hydratisierung und neue Komplexbildung zu erkennen. Die dahinzielenden Prozesse sind, von der Formerhaltung abgesehen, so häufig, daß sie oft den Charakter der Gesteine unter den betreffenden Umständen vollständig bestimmen.

Gegenwart geringer Mengen wässeriger Lösungen vermag bei wenig erhöhter Temperatur die Reaktionen auszulösen. Günstige Faktoren bringen die Ursprungsmineralien völlig zum Verschwinden, so daß ganze Gesteine in solche mit neuem Mineralbestand „pseudomorphosiert" oder, wie man sagt, metamorphosiert werden. Die Vorgänge schließen an die der Verwitterung an, in die sie (z. B. Kaolinisierung) übergehen. Man hat sie etwa säkulare Verwitterungsprozesse genannt; wir wollen von epimetamorphen Prozessen sprechen.

Aus Korund entsteht neben Muskowit häufig der Kalkglimmer Margarit. Die Alkalifeldspäte werden sericitisiert, wobei in den Pseudomorphosen oft noch Quarz zur Ausscheidung gelangt. Plagioklase wandeln sich zunächst in Albit, Zoisit und Epidot um. Paragonit- und Sericitbildung kann den Vorgang begleiten. Man nennt das entstandene Zoisit-Epidotgemenge Saussurit. In beiden Fällen werden die Feldspäte trüb, undurchsichtig. Epidot verursacht eine schwache Grünfärbung.

Die Kaolinisierung der Feldspäte besitzt mehr lokale Bedeutung, kann aber hier und da als Verwitterungsvorgang zu einer vollkommenen Zersetzung führen.

Die häufigste Umwandlung des wenig beständigen Nephelins ist die in Zeolithe, vorwiegend Natrolith, Hydronephelin oder Analcim. Muskowitpseudomorphosen nach Nephelin sind Liebenerit genannt worden. Auch Hauynmineralien zeolithisieren sich leicht. Leucit gibt Analcim oder Feldspat + Nephelin (Pseudoleucit), oder er wird ebenfalls sericitisiert. Umwandlungspseudomorphosen nach Melilith sind Cebollit und Deeckeït genannt worden.

Die Umwandlung des Olivins in den wasserhaltigen Serpentin ist eine allbekannte Erscheinung. Eisenerze (Magnetit, Hämatit, Limonit) werden oft gleichzeitig ausgeschieden, auch Magnesit oder Opal finden sich etwa in dem Gemenge. Die Pseudomorphose erfolgt unter Volumzunahme. Spalten und Risse werden daher gebildet, von ihnen aus schreitet allseitig die Umwandlung weiter. Diese Entstehung läßt sich oft in völlig serpentinisiertem Olivin noch als Maschentextur erkennen. Pseudomorphosen eines rötlichen blätterigen Minerals (vermutlich Antigorit mit Hämatitschüppchen) nach

Olivin sind Iddingsit genannt worden. Sie finden sich in Basalten, beispielsweise im Eureka Distrikt von Nevada. Auch Delessit und andere Chlorite wurden als Umwandlungsprodukte von Olivin festgestellt. Seltener und etwas anderen Bedingungen angehörend ist die Pseudomorphose von Anthophyllit oder Strahlstein nach Olivin (Pilit). Sie findet sich im Pegmatite von Rockport, Massachusetts, in manchen Basalten und ganz allgemein an den Rändern von Olivinfelsen. Enstatit und Diopside wandeln sich in Talk oder Serpentin um. Pikrophyll, Pyrosklerit, Pyrallolith sind Namen ähnlicher Augitpseudomorphosen. Ein Gemenge von Talk und Chlorit ist der Phästin, pseudomorph nach Bronzit. Faseriger Serpentin, mit der Faserrichtung vorwiegend parallel kristallographisch c, pseudomorph nach Bronzit, ist für Schillerspat (Bastit) charakteristisch. Die gewöhnlichen Augite der Eruptivgesteine sind am häufigsten chloritisiert, wobei auch Epidot, Calcit, Quarz neugebildet sein können.

Dunkelfarbige Hornblenden zeigen unter ähnlichen Bedingungen nicht selten eine Bleichung, es entsteht Strahlstein. Im übrigen sind die Umwandlungen seltener als bei Augiten. Talk ist als Pseudomorphose nach Tremolit, Serpentin nach Aktinolith bekannt. Chlorite, Epidot und Calcit treten etwa an Stelle gemeiner Hornblenden. Ein Gemenge von Chlorit und Albit ist einmal als Pseudomorphose nach Glaukophan gefunden worden.

Cordierit findet sich in der Natur meistens in pseudomorphosiertem Zustand. Muskowit-Paragonitschüppchen oder Chlorit bezw. beide zusammen sind das Resultat der Zersetzungsprozesse. Eine Reihe von Namen sind diesen Bildungen gegeben worden. Pinit und Gigantolith sind glimmerreich, der erste mit blätteriger Textur nach (001).

Chloritreich sind in entsprechender Bedeutung Prasiolith und Chlorophyllit. Dem letzteren steht der Fahlunit nahe.

Die gemeinen, Ca, Mg, Fe enthaltenden Granate werden chloritisiert oder serpentinisiert. Umwandlung in Epidot-Zoisit oder Hornblende ist seltener (z. B. Val Maigels, Bündner Oberland).

Alle diese Prozesse stellen, wie gesagt, eine Einheit dar, zu der auch der Abbau des Biotites zu farblosem Glimmer oder Chlorit und die Uralitisierung der Augite gehören. Es sind Sericitisierung, Chloritisierung, Serpentinisierung, Epidotisierung, Zoisitisierung und Zeolithisierung das Kennzeichen der Epimetamorphose von Silikatgesteinen. Die Bildung von grünen Mineralien wie Chlorit, Serpentin, Uralit, Smaragdit, Epidot z. T. auch Sericit verleiht manchen derartig veränderten Gesteinen eine charakteristische Farbe, und das hat Anlaß gegeben, von Grüngesteinen oder Grünschiefern zu sprechen.

Die Umwandlungen sind auch deshalb von großem Interesse, weil sie über die gegenseitigen Beziehungen der Mineralkonstitutionen Aufschluß geben können. So sind (meistens nach *Jakob*, siehe auch Seite 406 bis 408) in Tabelle 4 die Formeln oft polymer geschrieben worden. Die weiteren Untersuchungen dieses Forschers werden gestatten, mit größerer Sicherheit, als das hier möglich war, die Koordinationslehre auf die Silikate anzuwenden.

C. Verdrängungspseudomorphosen

Eine dritte und letzte Gruppe von Pseudomorphosen besteht ihrem eigentlichen Wesen nach in der Verdrängung der einen Substanz durch

eine andere. Eine chemische Analogie zwischen beiden Substanzen ist nicht mehr vorhanden. Die Bildung kann direkt erfolgen, indem die agierende Lösung am Edukt ungesättigt ist, bei dessen Auflösung aber sukzessive eine andere vorher schon in Lösung befindliche Substanz sich niederschlägt. Oder es können zwei Umwandlungspseudomorphosen aufeinander folgen, so daß Anfangs- und Endglied chemisch völlig voneinander abweichen. Die Pseudomorphose Limonit oder Roteisen nach Calcit kann z. B. das Resultat einer Umwandlung von Calcit in Siderit und einer nachträglichen Oxydation sein. Bei Verdrängungspseudomorphosen findet man oft, daß an ein und derselben Lokalität ganz verschiedene Mineralien in die gleiche Substanz umgewandelt werden. Das zeigt, daß die wirksamen Lösungen einen bestimmten Charakter hatten und leicht an einer Substanz übersättigt wurden. Man wird dann auch noch Pseudomorphosen hierher rechnen, bei denen zufällig eine entfernte chemische Ähnlichkeit vorhanden ist. So findet man beispielsweise bei Göpfersgrün (Wunsiedel, Fichtelgebirge) Speckstein, das heißt dichten Talk, pseudomorph nach Quarz, Dolomit und Andalusit. Zwei Ausgangssubstanzen enthalten wie Speckstein SiO_2, die andere Mg. Dennoch sind die Pseudomorphosen als Verdrängungspseudomorphosen zu bezeichnen. Vermutlich ist zuerst ein Kalklager in Dolomit umgewandelt worden, in dessen Klüften Quarz und Dolomit auskristallisierten. Nach und nach erfolgte eine allmähliche Verdrängung durch magnesia- und kieselsäurereiche Lösungen. Prozesse im Großen, die denen der Verdrängungspseudomorphosen entsprechen und die wie jene auch in Austauschprozesse übergehen, sind die sogenannten Metasomatosen. Unter metasomatischer Mineralbildung versteht man einen Mineralabsatz aus Lösungen oder Dämpfen, der an Stelle bereits vorhandener und nun zerstörter Mineralien tritt. Bei den echten Metasomatosen gehen Auflösung und Ausfällung Hand in Hand. Partikelchen um Partikelchen des alten Minerals gelangen in den gelösten Zustand und erzeugen darin durch Wechselwirkung eine neue Ausfällung. Eine Reihe von Erzlagerstätten ist auf metasomatischem Wege gebildet worden. Besonders Karbonatgesteine lassen sich durch Dämpfe und Lösungen von Schwermetallchloriden und Schwermetallsulfiden usw. leicht verdrängen.

Von Verdrängungspseudomorphosen mögen etwa folgende genannt werden.

1. Verdrängungen durch Erze (Oxyde, Sulfide usw.)

Roteisenstein oder Limonit nach Calcit, Dolomit, Fluorit, Quarz, Baryt, Gips, Zinkblende, Bleiglanz, Pyromorphit, Rotkupfererz, meist in der Oxydationszone von Eisenerzlagerstätten. Magnetit nach Dolomit.

Psilomelan nach Baryt, Fluorit, Pharmakosiderit; Manganit oder Pyrolusit nach Calcit (z. B. Ilfeld, Harz). Pyrit oder Markasit nach Baryt, Calcit, Dolomit, Quarz, Rutil, Epidot, Rotgiltigerz auf Erzgängen. Viele dieser Pseudomorphosen sind beispielsweise von Freiberg bekannt.

Kupferkies nach Calcit (Cornwall), nach Magnetit (Nischni Tagilsk).
Malachit nach Hemimorphit und Cerussit. Siderit nach Wismutglanz.
Zinnstein oder Eisenkies oder Magnetkies oder Arsenkies nach Feldspat auf Zinnerzlagerstätten (z. B. Mt. Bischoff, Tasmanien).
Kupfer nach Aragonit (Coroscoro, Bolivia).

2. Verdrängungen durch SiO_2-haltige Lösungen

Quarz nach Baryt, Fluorit, Gips, Barytocalcit, Calcit, Siderit, Dolomit, Cerussit, Scheelit, Bleiglanz, Pyrit (meist auf Erzgängen).
Chalcedon nach Fluorit, Calcit, Dolomit, Pyromorphit; Karneol nach Calcit.
Opal nach Gips, Calcit, Augit.
Hemimorphit nach Calcit, Bleiglanz, Pyromorphit.
Prochlorit nach Quarz, Feldspat, Calcit, Arsenkies.
Speckstein (Talk) nach Dolomit, Quarz, Andalusit, Topas, Feldspat.
Meerschaum nach Laumontit, Natrolith, Prehnit, Asbest (Mähren).
Turmalin nach Korund; Orthoklas oder Quarz nach Calcit.

3. Varia

Cerussit nach Baryt, Calcit nach Baryt, Calcit nach Augit, Phosphorit nach Gips, Calcit nach Korund, Dolomit nach Steinsalz, Steinsalz nach Anhydrit oder Gips, Gips nach Steinsalz.

B. Die Minerallagerstätten und ihre Entstehung

I. Allgemeines

Die Betrachtung von Polymorphie und Pseudomorphie hat uns hinlänglich mit dem Gedanken vertraut gemacht, daß die Mineralien keine unveränderlichen Bestandteile sind, daß auch im Mineralreich ständiges Werden und Vergehen herrscht. Die Prozesse der Mineralentstehung und Mineralzerstörung sind physikalisch-chemischer Art, bedingt durch die äußeren Umstände (im besonderen Temperatur und Druck) und den chemischen Gehalt. Sie sind geologischer Art, da Kräfte und Stoff natürlicher Entstehung sind. Sie finden ihren Ausdruck in der geologischen Lagerung und der natürlichen Vergesellschaftung der Mineralien.

Durch die Untersuchung der geologischen Lagerung (der Lagerstätte) eines Mineralvorkommnisses wird dieses mit der Umwelt und ihrer Geschichte in Beziehung gesetzt. Wir lernen das Bezugsystem, die einst wirksamen Faktoren, kennen. Chemismus und physikalische Faktoren bedingen Art und Zahl der entstehenden Mineralien. Das Studium der natürlichen Mineralvergesellschaftungen, der Mineralassoziationen oder der Paragenesis ist daher die eigentliche Aufgabe der Mineralogie. Es gibt nun Mineralassoziationen, die in wenig variabler Ausbildung auf große Erstreckungen hin vorkommen, so daß sie im wesentlichen Maße an dem Aufbau der Erdrinde teil haben. Sie erfüllen ausgedehnte geologische Räume. Man nennt sie Gesteine.

Das eingehende Studium der Gesteine, das aber von dem der übrigen Mineralparagenesen nicht losgelöst werden kann, ist der Wichtigkeit dieser Lagerstätten zufolge Inhalt einer besonderen Wissenschaft, der Gesteinskunde oder Petrographie. Das Vorkommen einer Mineralassoziation als Gestein ist der Ausdruck dafür, daß die der betreffenden Mineralentstehung günstigen Umstände auf große Erstreckung hin wirksam waren. Es handelt sich um Prozesse, die im großen Maßstabe in der Natur von statten gehen und um die sich als Abkömmlinge alle anderen Mineralbildungsvorgänge gruppieren. Die Einteilung der Gesteine ergibt daher auch die zweckmäßigste Klassifikation der Mineralparagenesen und Lagerstätten überhaupt.

Man teilt die Gesteine in 3 Hauptklassen ein:

1. Die magmatischen Gesteine oder Eruptivgesteine (Erstarrungsgesteine):
2. die sedimentären Gesteine und die Böden;
3. die metamorphen Gesteine (kristallinen Schiefer).

Die Eruptivgesteine sind ihrer geologischen Lagerung nach durchsetzende Gesteine. Sie stehen oder standen mit inneren Partien der Erde in Verbindung; das Medium, aus dem sie sich gebildet haben, hat äußere Partien der Erdrinde durchbrochen. Es handelt sich bei den magmatischen Prozessen um das Nachaußendringen tiefer gelegener Teile der Erdrinde, die eine hohe Temperatur besitzen und die wenigstens anfänglich im glutflüssigen Zustand sind. Die sicherste Kunde von derartigen Vorgängen geben uns die jetzt noch tätigen Vulkane. Bei ihren Ausbrüchen (den Eruptionen) fließen unter explosiver Abgabe von Gasen und Dämpfen gutflüssige Schmelzlösungen, sogenannte Laven aus. Lava und entweichende leichtflüchtige Bestandteile sind die hohe Temperaturen besitzenden Teile des Erdinnern, die nach außen gewandert sind. In ihrer Gesamtheit heißen sie Magma. Auf ihrem Wege nach außen gelangen die Magmen in kältere Schichten, die Temperatur sinkt, die Kristallisation beginnt, die Beweglichkeit wird eingebüßt, es entstehen die Eruptivgesteine oder magmatischen Gesteine. Die magmatischen oder vulkanischen Erscheinungen in weiterem Sinne sind alle diejenigen Erscheinungen, die mit dem Empordringen des Magmas und seiner Gestaltung in Verbindung stehen *(Wolff)*.

Die Sedimente sind auflagernde Gesteine mit ursprünglich normaler, nach innen zunehmender Altersfolge. Sie besitzen oder besaßen ein normal Liegendes, das älter als sie ist, und ein normal Hangendes, darübergelagertes von jüngerem Ursprung. Sie haben sich aus Medien auf der Erdoberfläche gebildet, die wie Wasser und Luft äußerer Herkunft sind. Die Schwerkraft hat den Absatz der Suspensionen oder Ausfällungen weitgehend beeinflußt und den Gesteinen oft einen schichtenförmigen Bau verliehen (Schichtgesteine im Gegensatz zu den magmatischen Massengesteinen). Die Bildungsweisen können heute noch in Seen, Flüssen, Meeren oder auf dem Land studiert werden.

Die gleichen Agentien Wasser und Luft, im besonderen die sogenannten Atmosphärilien, aber auch die Lebensbetätigung von Tieren und Pflanzen verändern die an der Erdoberfläche befindlichen Gesteine und Minerallagerstätten (Verwitterung). Was nicht fortgeführt wird und an anderen Orten als Sediment zum Absatz gelangt, bleibt als Verwitterungsrückstand zurück und liefert das Hauptmaterial der Böden. Die Böden sind das Produkt der Reaktion irgendwelcher Minerallagerstätten mit der Atmosphäre.

Sedimentäre Gesteine und Böden sind unter geringem Druck und gewöhnlicher Temperatur gebildet worden. Die Mineralien der Eruptivgesteine haben sich bei hohen Temperaturen ausgeschieden. Wenn nun im Verlauf der großen geologischen Zyklen derart gebildete Gesteine unter andere Bedingungen gelangen (Sedimente beispielsweise unter höhere Temperaturen und Drucke), so werden sie unter günstigen Umständen ihren Mineralbestand den neuen Bedingungen anpassen. Es entstehen metamorphe, gewissermaßen pseudomorphe Gesteine.

Betrachtet man die Prozesse der Mineralbildungen von diesem Klassifikationsprinzip der gesteinsformenden Assoziationen aus, so ergibt sich folgende natürliche Einteilung:

1. Magmatische Minerallagerstätten und Mineralassoziationen.
2. Verwitterungs- und sedimentäre Minerallagerstätten und Mineralassoziationen.
3. Metamorphe Minerallagerstätten und Mineralassoziationen.

Eine natürliche Assoziation, deren Mineralien im Verlauf ein- und desselben Prozesses gebildet worden sind, nennen wir isogenetisch. Im Gegensatz dazu bedeutet heterogenetisch, daß die vergesellschafteten Mineralien verschiedenen, getrennten Bildungsperioden angehören. Es sind dann, meistens infolge Eintretens neuer Umstände, Mineralien aus anderen gebildet worden, ohne daß die ursprünglichen vollständig verschwunden sind (Relikte). Klastogenetisch (auf sekundärer Lagerstätte) gibt an, daß die Mineralkombination aus anderen auf mechanische Weise entstanden ist. Primäre Mineralassoziationen sind zerstört und fortgeführt worden und haben als Ablagerung dem Prinzip der Schwerkraft zufolge neue Assoziationen gebildet, deren Einzelmineralien also nicht gemeinsamer Entstehung sind. Für isogenetische und heterogenetische (nicht klastische) Mineralassoziationen ist die Bestimmung der Reihenfolge der Mineralbildung von Bedeutung. Sie wird Sukzession, Ausscheidungs- oder Bildungsfolge genannt. Mineralparagenesen, die aus Systemen von gleichem oder annähernd gleichem Chemismus gebildet worden sind, der verschiedenen Entstehungsbedingungen halber aber verschieden sind, heißen heteromorph. Geht eine Mineralassoziation kontinuierlich in eine andere ähnliche über, so spricht man von verschiedenen Facien. Mineralparagenesen ähnlichen Charakters, aber verschiedenen Vorkommens, sind homolog, sie bilden eine Weltgruppe von Lagerstätten. Die ungefähr gleichzeitig gebildeten Minerallagerstätten einer größeren geologischen Einheit weisen verwandtschaftliche Züge auf, da ja die Faktoren, die bei der Entstehung wirksam waren, in jedem Punkt mit denen aller anderen Punkte der geologischen Einheit in Beziehung standen. Derartige Assoziationen bilden eine Assoziationsprovinz. Die gemeinsamen Merkmale sind die provinzialen, die veränderlichen die serialen. Mineralassoziationen einer Provinz, die in einfachem Zusammenhang stehen und deren Verschiedenheit im wesentlichen auf den Wechsel

nur einiger oder eines Faktors zurückzuführen ist, bilden Assoziationsserien. Im Verbande heißen zwei Mineralparagenesen syngenetisch, wenn sie gleichzeitig oder im Verlauf des gleichen Zyklus gebildet wurden. Epigenetisch ist eine Lagerstätte in bezug auf eine andere, wenn ihre Entstehung später erfolgte, zu einer Zeit also, als die erste Assoziation schon vorlag. Die epigenetische Assoziation kommt in Klüften, Adern, Trümern, Gängen, Drusen (Hohlräumen), taschenartigen Höhlen in der älteren Assoziation vor oder hat einen Teil der ersten Paragenese metasomatisch verdrängt.

Die Verbandsverhältnisse einer natürlichen Mineralgesellschaft werden, soweit genetische Beziehungen darin zum Ausdruck kommen, als deren Struktur beschrieben. Die texturellen Verhältnisse sind die der räumlichen Anordnung. Die Textur einer Mineralassoziation ist also richtungslos, wenn keine bestimmte Anordnung erkenntlich ist, sie ist gerichtet, wenn eine besondere Verteilung oder Anordnung der Einzelmineralien wahrgenommen werden kann *(Grubenmann)*.

Der Mineralbestand einer syngenetischen Assoziation ist durch den Chemismus der Lösungen (des Systemes) und durch alle während der Genese wirksamen physikalischen Faktoren eindeutig bestimmt. Der Chemismus allein würde Art und Zahl der Mineralien noch nicht bedingen. Denken wir uns beispielsweise ein System, bestehend aus MgO, SiO_2, H_2O. Wir kennen eine ganze Reihe von Mineralien, die aus diesen Stoffen zusammengesetzt sind, beispielsweise:

MgO als Periklas; $Mg(OH)_2$ als Brucit; SiO_2 als α- und β-Quarz, als α- und β-Tridymit, als α- und β-Cristobalit, als Chalcedon; $SiO_2 \cdot nH_2O$ als Opal, H_2O als Eis in etwa 4 verschiedenen Modifikationen; $MgSiO_3$ als Klino-Enstatit, als Enstatit, als rhombischen und monoklinen Amphibol; Mg_2SiO_4 als Forsterit; $H_4Mg_3Si_2O_9$ als Serpentin oder tonerdefreien Chlorit: $H_2Mg_3Si_4O_{12}$ als Talk; $H_4Mg_2Si_3O_{10}$ als Meerschaum; $H_8Mg_2Si_3O_{12}$ als Parasepiolith. Es sind das rund zwei Dutzend verschiedene Mineralien. Ein System mit einem bestimmten Gehalt an SiO_2, MgO, H_2O könnte aus einem, zweien, dreien, vieren, fünfen oder noch mehreren dieser Mineralien in verschiedener Kombination aufgebaut werden. Welche von den möglichen Kombinationen sich nun in Wirklichkeit bei gegebenem Chemismus einstellt, hängt von den Bildungsbedingungen ab. Umgekehrt können wir aus der Art der vorhandenen Mineralien, sofern uns die verschiedenen physikalisch-chemischen Bildungsbereiche bekannt sind, auf die während der Genese wirksamen Faktoren rückschließen.

Die Betrachtung der syngenetischen Mineralassoziationen zeigt uns nun sofort eine wichtige Gesetzmäßigkeit. Wie groß auch die Zahl der mit dem Gesamtchemismus verträglichen Mineralien ist, die Zahl

der jeweilen isogenetisch miteinander verbundenen ist nur eine kleine. Wir würden im obigen Falle höchst selten mehr als drei Mineralien im syngenetischen Verband vorfinden. Daß wir etwa 6, 7 oder alle 24 als gleichzeitig oder nahezu gleichzeitig gebildet auf einer Assoziation antreffen, ist ausgeschlossen.

Worauf beruht das? Es ist offenbar eine analoge Erscheinung wie die, welche wir schon bei der Besprechung des Polymorphismus wahrgenommen haben. Wir haben dort gesehen, daß von allen Modifikationen einer Substanz bei beliebigen Temperaturen und Drucken nur eine stabil ist, daß ein Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen bei gegebenem Druck nur bei ganz bestimmter Temperatur eintritt, daß schließlich im allgemeinen mehr als drei Modifikationen einer Substanz überhaupt nicht miteinander im Gleichgewicht sein können. In der Tat, wir erhalten die Zahl der möglicherweise miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen eines chemischen Systemes in direkter Fortsetzung der dort erläuterten thermodynamischen Beziehungen.

Es sei n die Zahl der Komponenten eines chemischen Systemes, m die Zahl der Phasen. Wir haben gesehen (Seite 319), daß die thermodynamischen Potentiale jeder einzelnen Komponente in den im Gleichgewicht sich befindenden Phasen einander gleich sein müssen, und daß daraus $n(m-1)$ Bedingungsgleichungen resultieren. Variable sind vorhanden: Temperatur, Druck, ferner die Konzentrationen der n-Komponenten in den m-Phasen. Das gibt (da nur die Konzentrationsverhältnisse, nicht die absoluten Mengen interessieren) $2 + (n-1)\,m$ Variable. Es ist nun selbstverständlich, daß die Zahl der Variablen höchstens gleich der Zahl der Bedingungsgleichungen sein kann, sofern der Zustand überhaupt definiert ist. Das gibt für irgendwelche stabilen oder instabilen Gleichgewichte:

$$n(m-1) = 2 + (n-1)\,m$$
$$-n = 2 - m$$
$$m = 2 + n$$

Das heißt: die Zahl der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen kann höchstens gleich der um 2 vermehrten Zahl der Komponenten sein, sofern durch Temperatur und allseitigen Druck der physikalische Zustand bestimmt ist. Das ist die sogenannte Phasenregel.

Im System von einer Komponente könnten also höchstens drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sein, ein Resultat, das wir bereits gewonnen haben. In dem ternären (dreikomponentigen) System MgO-SiO_2-H_2O können höchsten 5 Phasen gleichzeitig miteinander im Gleichgewicht sein. Wenn aber tatsächlich die Zahl der Phasen $n + 2$ ist, so sind keine Variablen mehr vorhanden. Es folgt daraus, daß eine derartige Phasenassoziation nur bei einer ganz bestimmten Temperatur und einem ganz bestimmten Druck ein Gleichgewicht darstellen kann. Sie ist, wie man sagt, nonvariant. Es wäre großer Zufall, wenn während eines Mineralbildungsprozesses stets diese Temperatur und dieser Druck Realisation erlangten. Sind Temperatur und Druck gegen-

über denen des nonvarianten Gleichgewichtes beliebig, so wird gewissermaßen über 2 Variable, zwei Freiheitsgrade, verfügt. Die Zahl der Phasen, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden, kann dann nur noch n sein. Dafür sind nun diese n-Phasen nicht mehr bei bloß einem Wertepaar von Temperatur und Druck miteinander im Gleichgewicht, sondern über ein ganzes Temperatur- und Druckintervall.

Die n-Phasenassoziation ist divariant. Sie ist im allgemeinen als maximale Phasenzahl isogenetischer Mineralassoziationen zu erwarten, sofern bei deren Bildung die Mineralien miteinander im Gleichgewicht waren (Mineralogische Phasenregel nach *V. M. Goldschmidt*).

Monovariant sind Gleichgewichte mit n + 1 Phasen, zu jeder Temperatur gehört ein bestimmter Druck, die Temperatur ist jedoch variabel.

Wir sehen somit, daß immer nur eine relativ kleine Zahl von Mineralien in einer Assoziation vorhanden sein kann, wenn die Mineralien bei ihrer Bildung miteinander im Gleichgewicht waren. Sie ist im allgemeinen höchstens gleich der Zahl der Komponenten. Sind aber die Mineralien nicht miteinander im Gleichgewicht, so läßt sich erwarten, daß sie sich ins Gleichgewicht setzen wollen, daß Umwandlungen, Zerstörungen und Neubildungen auftreten. Wie schon die Diskussion des Polymorphismus gezeigt hat, hängen der Beginn derartiger Reaktionen und ihre Auswirkung von günstigen Umständen ab. Feste Phasen reagieren nur schwer miteinander, können auch meist nur mittels Lösungsmittel in innigere Berührung zueinander gelangen.

Im folgenden wird versucht, von geologischen und physikalischen Gesichtspunkten aus eine Übersicht über die wichtigsten Minerallagerstätten zu geben. Noch lassen sich für die meisten Vorkommnisse die einzelnen isogenetischen Paragenesen nicht streng sondern. Meistens sind für die Ausgestaltung einer Minerallagerstätte mehrere, allerdings miteinander in Beziehung stehende Prozesse maßgebend gewesen. Das Studium ihrer Verknüpfung ist ebensosehr ein Problem mineralogischer Forschung, wie das der schärferen Erfassung der Einzelprozesse. Hier kann es sich mehr nur darum handeln, ein Gesamtbild zu erhalten unter Betonung der hauptsächlichsten stattgehabten Prozesse. Die Lehre von der Entstehung und Vergesellschaftung der Mineralien steht, das sei ausdrücklich betont, in ihren Anfängen und bedarf noch einer gründlichen Vertiefung und Ausgestaltung.

2. Magmatische Minerallagerstätten und Mineralassoziationen

a) Das Magma

Die mit magmatischen Vorgängen in Beziehung stehenden Minerallagerstätten können nur richtig erkannt werden, wenn wir wissen, wie die Magmen beschaffen sind. Magmen, deren Wirkungen und Mineral-

bildungen wir studieren können, gehören, wie uns analytische Daten späterhin zeigen werden, der Hauptsache nach der Oxydations- und Silifikationszone der Erdrinde an. In quantitativ weit überwiegender Menge finden sich die Elemente darin in Form von Sauerstoffverbindungen, unter diesen herrschen wieder durchaus die Silikate vor. Nicht daß Schwefelverbindungen, Sprödmetallverbindungen, Halogenverbindungen fehlten, im Gegenteil, wir werden derivierte Lagerstätten kennen lernen, denen diese Verbindungstypen den Charakter geben; aber quantitativ auf die zugänglichen Gesamtmagmen bezogen, ist ihre Rolle unbedeutend.

Die Temperatur der an die Oberfläche gelangenden flüssigen Magmen oder der Magmen in einem anfänglichen Stadium des Hinaufdringens (der Intrusion) kann direkt gemessen oder in Berücksichtigung geologischer Thermometer (siehe Seite 337) abgeschätzt werden. Sie ist kaum über 1300°, häufig um 900°—1100° oder etwas niedriger. Die Temperatur des Kristallisationsbeginnes oder gar des Endes einer magmatischen Minerallagerstättenbildung ist in außerordentlichem Maße von der Zusammensetzung und dem Druck abhängig. Der Druck, dem ein Magma unterworfen sein kann, ist von der Erdtiefe abhängig, in der es sich befindet. Der Belastungsdruck einer 10 km hohen Wassersäule ist 1000 kg pro cm², der Belastungsdruck einer gleich hohen Gesteinssäule vom mittleren spezifischen Gewicht von 2.7 ist 2700 kg pro cm². In 30 km Tiefe, einer Tiefe, in der eine Temperatur von gegen 900°—1000° zu erwarten ist (die Temperatur nimmt, soweit wir das direkt messend verfolgen können, auf 32—34 m Tiefe um ca. 1° zu), beträgt der Gesteinsbelastungsdruck ca. 8000 kg pro cm².

In physikalisch-chemischem Sinne stellen die Magmen Schmelzlösungen dar. Aber diese Schmelzlösungen haben ihre besondere Eigenart. Es sind nicht Schmelzen aus lauter schwerflüchtigen Stoffen, wie etwa Metallschmelzen oder Silikatschmelzen. Die Magmen enthalten auch leichtflüchtige Bestandteile, z. B. H_2O, H_2S; HF, HCl; CO, CO_2, SO_2, H_2, N_2, O_2 und Edelgase gelöst. Jede vulkanische Eruption gibt darüber Auskunft. Diese leichtflüchtigen Komponenten verleihen den Magmen den Charakter von Schmelzlösungen, die in mancher Beziehung trotz der hohen Temperatur gewöhnlichen wässerigen Lösungen oder Destillationsgemischen ähnlich sind. Sie besitzen eine hohe Innenspannung (einen hohen Dampfdruck), und es können Siedevorgänge, Destillationsvorgänge, kritische Erscheinungen an ihnen wahrgenommen werden. Gerade diese Eigenschaft bedingt die Mannigfaltigkeit magmatischer, derivierter Mineralassoziationen. Die spezielle Zusammensetzung der magmatischen Lösungen ist variabel. Die Variabilität ist aber weder unbegrenzt noch gesetzlos. Die einem regionalen magmatischen Zyklus angehörigen Lösungen, die Gesteine und kleinere

Minerallagerstätten bilden, erweisen sich als chemisch verwandt und zusammengehörig. Die Vorstellung, daß es sich jeweilen um die Entstehung und Absonderung aus einem ursprünglich regional homogenen Stammagma handelt, kann nicht von der Hand gewiesen werden. Man bezeichnet deshalb die einem magmatischen Zyklus, einer geologischen Einheit angehörigen Mineralassoziationen als blutsverwandt (magmatische, petrographische Provinz; komagmatische Region). Das Problem der Bildung der verschiedenen Minerallagerstätten einer magmatischen Provinz, beziehungsweise der Teillösungen, aus denen diese gebildet wurden, ist das Problem der magmatischen Differentiation.

Die unserer Beobachtung irgend einmal zugänglich gewordenen magmatischen Minerallagerstätten sind aus nach außen wandernden Magmen entstanden. Die Magmen gelangen hierbei in kältere Regionen und werden abgekühlt. Der Kristallisationsprozeß, die Bildung der Minerallagerstätten beginnt. Jeder magmatische Zyklus besteht aus einem in der Hauptsache einsinnig ablaufenden Prozeß von beschränkter Dauer. Findet die Mineralbildung in der Tiefe vor Erreichen der Erdoberfläche statt, so spricht man von intrusiven oder plutonischen Lagerstätten. Erfolgt der Abschluß des Prozesses erst an der Erdoberfläche oder in mäßiger Tiefe und in Kommunikation mit der Atmosphäre, so entstehen extrusive oder vulkanische (s. str.) Minerallagerstätten. Mit der Bildung der Eruptivgesteine erreicht die Hauptmineralbildung ihr Ende. Die Eruptivgesteine enthalten den Großteil der ja quantitativ überwiegenden schwerflüchtigen Bestandteile, es sind Silikatgesteine, liquidmagmatische Bildungen. Die unter besonderer Mitwirkung der leichtflüchtigen Bestandteile unmittelbar nachher oder gleichzeitig von statten gehenden Mineralisationsprozesse hoher Temperatur werden pneumatolytisch genannt. Je stärker die Temperatur fällt, umsomehr erhalten die Restlösungen den Charakter von wässerigen, thermalen Lösungen. Die Bildung der Mineralassoziationen aus ihnen wird als hydatogen oder hydrothermal bezeichnet.

Die liquidmagmatischen Mineralparagenesen sowie die in den Hauptgesteinen selbst entstehenden pneumatolytischen und hydrothermalen Assoziationen wollen wir intramagmatisch nennen. An die unmittelbare Peripherie einer magmatischen Gesteinslagerstätte gebundene Lagerstätten, die durch Abwandern leichtflüchtiger Stoffe bei hoher Temperatur (pneumatolytisch) zustande kommen, hat *Bergeat* als perimagmatisch bezeichnet. Je mehr die Rest-Schmelzlösung infolge der Kristallisation sich ins Erdinnere zurückzieht, umsomehr werden die nach außen gelangenden Lösungen und Dämpfe hydrothermal werden. Der Zusammenhang mit der magmatischen Tätigkeit ist dann oft kaum mehr erkennbar. Da es sich aber um aufsteigende (aszendente) heiße

Lösungen handelt, können sie dem magmatischen Zyklus zugerechnet werden. Die aus ihnen gebildeten Lagerstätten heißen nach *Bergeat* apomagmatisch. Das ergibt folgende Einteilung der Mineralassoziationen des magmatischen Zyklus:

- I. intramagmatisch
  - liquidmagmatisch
    - plutonisch
    - vulkanisch
  - pneumatolytisch bis hydrothermal
    - plutonisch
    - vulkanisch
- II. perimagmatisch
  - plutonisch (kontaktpneumatolytisch)
  - vulkanisch (exhalativ)
- III. apomagmatisch
  - plutonisch
  - vulkanisch.

b) Die intramagmatischen Mineralassoziationen

I. Liquidmagmatische Bildungen

Indem weit über 90% Gewichtsprozente der magmatischen Schmelzlösungen in Form an sich schwerflüchtiger Verbindungen in den kristallisierten oder glasigen Zustand übergehen, entstehen die Eruptivgesteine. Was zurückbleibt, sind Lösungen und Dämpfe, die wohl noch zur Minerallagerstättenbildung, nicht mehr aber zur eigentlichen Gesteinsbildung Veranlassung geben können. Der Beginn der Bildung der Gesteine ist daher der markanteste Punkt eines magmatischen Zyklus. Mit diesen Vorgängen und ihren Produkten befaßt sich im Einzelnen die Eruptivgesteinskunde.

Über die Zusammensetzung und Variabilität der Eruptivgesteine geben folgende Zahlen Aufschluß. Die äußerste Hülle der Erdrinde von ungefähr 16 km Mächtigkeit wird zu über 90% von Eruptivgesteinen oder metamorphen Eruptivgesteinen gebildet. Die mittlere chemische Zusammensetzung der darin vorkommenden Eruptivgesteine berechnet sich etwa zu folgenden Werten.

	Gewichtsprozente	Molekularzahlen		Molekularwerte nach *Niggli*
SiO_2	61,0	1016,7		si = 205;
Al_2O_3	15,4	151	151	
Fe_2O_3	2,8	als FeO 83		al = 31
FeO	3,4		170	fm = 34; mg = 0,50
MnO	0,1	2		c = 18
MgO	3,4	85		alk = 17; k = 0,35
CaO	5,0	89	89	100
Na_2O	3,4	55	85	
K_2O	2,8	30	495	ti = 2
H_2O	1,6	89		p = 0,4
TiO_2	0,8	10		h = 18
P_2O_5	0,3	2		

Die nicht angeführten Bestandteile kommen im Mittel nicht in Mengen über 0,1 % vor. CO_2 kann etwas höhere Beträge erreichen, ist aber dann zumeist von sekundärem Ursprung. Um die molekularen Verhältnisse zu erhalten, müssen die Gewichtsprozentzahlen durch die Molekulargewichte der Komponenten dividiert werden. Es resultieren die Vergleichszahlen (Molekularzahlen) der 2. Kolonne. Man erhält für Spezialuntersuchungen und Gegenüberstellungen brauchbare Werte, wenn man die Molekularsumme von Al_2O_3 = **al**, FeO (alles Eisen als FeO) + MnO + MgO = **fm**, CaO + BaO + SrO = **c**, $K_2O + Na_2O$ = **alk** auf die Summe 100 berechnet. Die Zahl **si** gibt dann die Zahl der SiO_2-Moleküle, welche auf die 100 Molekularteile (**al** + **fm** + **c** + **alk**) kommen. Entsprechende Bedeutung haben die Werte **ti** (TiO_2): **p** = P_2O_5; **h** = H_2O. Das molekulare Verhältnis von $\frac{MgO}{FeO + MgO + MnO}$ gibt die Zahl **mg**, das molekulare Verhältnis $\frac{K_2O}{Na_2O + K_2O}$ liefert die Zahl **k**.

Beim Vergleich des Chemismus verschiedener Eruptivgesteine kann man die Hauptwerte **al**, **fm**, **c**, **alk** als (Sammel-)Komponenten eines quaternären Systemes betrachten. Sie entsprechen dann den Eckpunkten eines Konzentrationstetraeders (siehe Seite 355) und jedem Gesteinschemismus ist innerhalb dieses Tetraeders ein Punkt zugeordnet. Schreibt man dem Punkt die **si**-Zahl bei, so ist der Gesteinschemismus in der Hauptsache bestimmt. Die Verhältnisse **mg** und **k** vergleicht man in einem rechtwinkligen Diagramm mit **k** als Abszisse und **mg** als Ordinate. Andere Berechnungsmethoden sind von *F. Becke, A. Osann, H. S. Washington* usw. angegeben worden.

Die Variabilität im Chemismus der Gesteine mag im großen aus nachstehenden Angaben ersichtlich sein. SiO_2 variiert gewichtsprozentisch in der Hauptsache zwischen 30 und 80 %, Al_2O_3 zwischen 0 und 25 %, Fe_2O_3 zwischen 0 und 13 %, FeO zwischen 0 und 15 %, MgO zwischen 0 bis über 30 %, CaO zwischen 0 und 17 %, Na_2O zwischen 0 und 14 %, K_2O zwischen 0 und 12 %, H_2O zwischen 0 und 7 %. Über diese Grenzen hinausgehende Werte sind relativ selten.

Molekular liegt **si** vorwiegend zwischen 50 bis 600; **al**, **c** und **alk** variieren von 0 bis 50, **fm** von 0 bis 100. Die Variation der Bestandteile ist nicht unabhängig voneinander.

Im Konzentrationstetraeder **al-fm-c-alk** bildet der von Eruptivgesteinen eingenommene Raum ein geschlossenes Ganzes (Eruptivgesteinsfeld). Die ungefähre Begrenzung dieses Feldes ist am besten ersichtlich, wenn durch die Kante **alk-k** des Tetraeders Schnittebenen gelegt werden, welche die Kante **c-fm** in 5, 15, 25, 35, 45, 55, 65, 75, 85, 95 % treffen. Je zwei symmetrisch zueinander stehende Ebenen (in der Fig. 523 beispielsweise I und X) sind nebeneinander gezeichnet. Es sind die Schnitte als gleichseitige Dreiecke gezeichnet, in Wirklichkeit sind sie nur gleichschenklig mit etwas variablen Schenkellängen (Fig. 524).

Diese beschränkte Variabilität hat ihren Grund in der Molekularkonstitution der Magmen. Ein beliebiges intermediäres Magma kann ebensowenig durch irgendwelche Differentiationsprozesse reine RO- oder

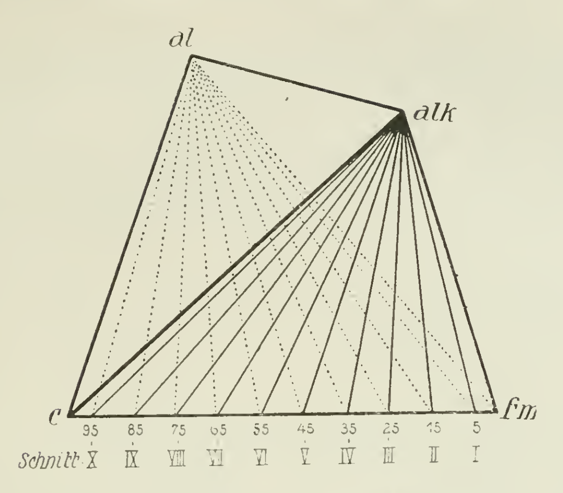


Fig. 523. Konzentrationstetraeder **al-fm-c-alk** mit eingezeichneten Schnittebenen.

Fig. 524. Das Eruptivgesteinsfeld in den Schnittebenen durch das **al-fm-c-alk**-Tetraeder.

R_2O_3- oder $CaSiO_3$-Gesteine geben, als etwa aus Meerwasser Na_2O oder K_2O in beträchtlichen Mengen abgeschieden werden könnte. Die Molekularkonstitution von Lösungen wird beschrieben, indem man angibt, welches die Bruttokomponenten (notwendig anzunehmende Mindestverbindungen) und welches die Nettokomponenten (alle überhaupt vorhandenen Molekelarten) sind. Es darf angenommen werden, daß der Hauptmineralbestand magmatischer Gesteine (in Rücksicht auf die 9 wichtigeren Bestandteile SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, H_2O) mit der Annahme folgender Bruttokomponenten in Übereinstimmung ist:

1. $[SiO_4]^{Al}_{K}$ = Kp (Kalinephelin)
2. $[SiO_4]^{Al}_{Na}$ = Ne (Nephelin)
3. $[SiO_6]^{Al_2}_{Ca}$ = Ts (Tschermaksches Molekül)
4. $[SiO_4]^{Al}_{H}$ = Gl (Glimmermolekül)
5. $[SiO_4]Na_4$ = Ns (Na-Silikat)
6. $[SiO_4]K_4$ = Ks (K-Silikat)
7. $[SiO_4]Ca_2$ = Co (Ca-Orthosilikat)
8. $[SiO_4]Fe_2$ = Fa (Fayalit)
9. $[SiO_4]Mg_2$ = Fo (Forsterit)
10. $[SiO_2]$ = Q (Quarz)
11. $[H_2O]$ = W (Wasser)
12. O_2 = O (Sauerstoff)
13. $[Fe_2O_4]Fe$ = Mt (Magnetit)
14. $[Al_2O_4]Mg$ = Sp (Spinell).

Es bedeutet das, daß im wesentlichen (soweit liquidmagmatische Gesteinsbildungsvorgänge in Frage kommen) die Silikate mindestens vom Orthosilikattypus sind, daß von Oxyden normalerweise nur die von H, Si, Fe gesondert anzuführen sind, von nichtsilifizierten Aluminaten das von Mg. Als wesentliche, normale gesteinsbildende Mineralien sind nur solche zu erwarten, die sich additiv aus derartigen Komponenten zusammensetzen (beispielsweise also nicht Korund = Al_2O_3; Sillimanit = Al_2SiO_5; Periklas = MgO usw.). 1—14 (Kp—Sp) seien hauptsächlichste totale Bruttokomponenten der magmatischen Differentiation genannt. Zur eindeutigen Bruttobestimmung irgend eines Chemismus müssen (den neun in Betracht gezogenen chemischen Komponenten entsprechend) immer höchstens neun genügen, doch sind es nicht immer die gleichen neun.

Über 98% guter normaler Eruptivgesteinsanalysen lassen sich in den Bruttokomponenten

Kp, Ne, Ts, Co, Fa, Fo, Q, W, O oder
Kp, Ne, Ns, Co, Fa, Fo, Q, W, O oder
Kp, Ne, Ts, Gl, Fa, Fo, Q, W, O

ausdrücken. Selten nur müssen Ks, Mt, Sp benutzt werden.

Durch diese mögliche Wahl der Bruttokomponenten der magmatischen Differentiation ist schon ein guter Teil der begrenzten Variabilität zum Ausdruck gebracht. Abgesehen von zum Teil schon genannten Einzelheiten, ist die erfahrungsmäßige Tatsache, daß eine Zerlegung der wesentlichen Eruptivgesteins-Chemismen in diese Mineralverbindungen durchführbar ist, der Ausdruck dafür, daß unsere magmatischen Gesteine der Oxydations- und Silifizierungshülle der Erdrinde angehören. Wir dürfen wohl annehmen, daß diese Bruttokomponenten gewissermaßen

die Prototypen der Molekelarten magmatischer Lösungen sind, daß daraus durch Verbindungen erzeugende Reaktionen, Polymerisationen und Komplexbildungen die hauptsächlichsten reellen Molekelarten der homogenen Lösung entstehen. Allerdings werden auch Dissoziationen stattfinden, sie spielen aber für die liquidmagmatischen Gesteinsbildungen eine ebenso geringe Rolle, wie etwa die Dissoziation von NaCl im Meerwasser für die Deutung der ozeanischen Salzablagerungen. Zwischen den so entstehenden Nettokomponenten (wirklich vorhandenen Molekelarten) stellt sich unter bestimmten äußeren Bedingungen ein ganz bestimmter Gleichgewichtszustand in der magmatischen Lösung ein, so daß bei gegebener Bruttozusammensetzung die Konzentration an jeder Molekelart eindeutig fixiert ist. Diese Konzentration ist ihrerseits von Temperatur, Druck und Bruttozusammensetzung abhängig. Sie bestimmt die Art der auskristallisierenden Mineralien, denn jeder einfachen Kristallart entsprechen Molekelarten, aus denen sie entsteht, wenn die Lösung daran gesättigt wird. Statistische Untersuchungen geben uns daher umgekehrt über die Art dieser Molekeln Aufschluß. Sehen wir von den Polymerisationen[1]) ab, so handelt es sich bei den Neubildungen in der Hauptsache um SiO_2-Anlagerungen und Doppelsalzbildungen.

Wir erhalten beispielsweise ohne Rücksicht auf die Polymerisation folgende Reihen:

1. Von Kp ausgehend $[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{K} = Kp_2$; $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K} = Kp_3$;

2. „ Ne „ $[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na} = Ne_2$; $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na} = Ne_3$;

3. „ Ts „ $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca} = Ts_2$;

5. „ Ns „ $[SiO_4 \cdot SiO_2]Na_4 = Ns_2$;

6. ebenso von Ks aus $[SiO_4 \cdot SiO_2]K_4 = Ks_2$;

7., 8., 9. von Co, Fa, Fo ausgehend $[SiO_4 \cdot SiO_2]Ca_2 = Co_2$; $[SiO_4 \cdot SiO_2]Fe_2 = Fa_2$;
$[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2 = Fo_2$;

10. von Sp ausgehend $[SiO_6]^{Al_2}_{Mg} = Sp_2$;

auch bilden sich Molekeln $[SiO_4 \cdot n\,SiO_2]^{Fe^{III}}_{R} =$ Aegirin.

Ferner Doppelbildungen von Kp, Ts, Fo; Aeg, Co; Ns, Fa; von Co, Fo usw.

Die Gleichgewichte, die zwischen diesen Molekelarten herrschen müssen, lassen sich in einer großen Zahl von Gleichungen schreiben. Fundamentale voneinander unabhängige Beziehungen gibt es immer so viele, als mehr Netto- als Bruttokomponenten vorhanden sind. In jeder fundamentalen Gleichung sind dann die anderen inbegriffen.

---

[1]) Über die Polymerisation und den vermutlich vorhandenen koordinativen Bau siehe Seite 406.

Für K, Kp_2, Kp_3, Q können wir beispielsweise die Gleichungen:

$$[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K} \rightleftarrows [SiO_4]^{Al}_{K} + 2\,SiO_2$$

$$[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{K} \rightleftarrows [SiO_4]^{Al}_{K} + 1\,SiO_2$$

als fundamental betrachten, inbegriffen sind dann die Beziehungen wie die folgende:

$$[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K} \rightleftarrows [SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{K} + 1\,SiO_2.$$

Wir wollen derartige Reaktionen Silifizierungen (rechts nach links) beziehungsweise Entsilifizierungen (links nach rechts) nennen. Wir finden sie als charakteristische Reaktionen der gewöhnlichen R-Silikate und der Alumosilikate. Vom Verfasser sind einige von ihnen experimentell untersucht worden.

Andere Beziehungen lassen sich in Gleichungen ausdrücken wie:

$$[SiO_4]Na_4 + 2[Fe_2O_4]Fe + 8\,SiO_2 \rightleftarrows 4[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Fe}_{Na} + [SiO_4]Fe_2$$

$$2[SiO_4 \cdot SiO_2]CaMg \rightleftarrows [SiO_4]Mg_2 + [SiO_4]Ca_2 + 2\,SiO_2 \qquad \text{usw.}$$

Damit ist, von elektrolytischen Dissoziationen, Polymerisation und Komplexbildung abgesehen, der Charakter der wesentlichen Umsetzungen und homogenen Gleichgewichte im Magma bestimmt. Art und Variabilität des hauptsächlichsten Mineralbestandes ergibt sich daraus. Wir verstehen, daß es eine relativ kleine Zahl gesteinsbildender magmatischer Mineralien gibt, und daß das Auftreten des einen oder anderen von dem inneren Gleichgewichtszustand, also von der chemischen Zusammensetzung, der Temperatur und dem Druck, abhängig ist.

Die wichtigsten primären gesteinsbildenden magmatischen Mineralien sind die folgenden:

I. Silifizierungsreihe von Kp, Ne und Ts. (Salische, Felsische Mineralien.)

	Niedere Stufe	Höhere Stufe	
Feldspatvertreter	Leucit $[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$ Nephelin (vorwiegend) $[SiO_4]^{Al}_{Na}$ Analcim $[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na} \cdot H_2O$ Melilith $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{(Ca, Mg)} \cdot 2[SiO_4](Ca, Mg)_2$	Orthoklas, Sanidin, Mikroklin $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$ Der Sanidin vertritt Orthoklas in den meisten jungen Ergüssen. Anorthoklas $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{(Na, K)}$ oft etwas Ca-haltig Plagioklase von Albit bis Anorthit $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na}$ bis $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca}$ Quarz SiO_2	Feldspäte

Selten tritt $[SiO_4]^{Al}_{Na}$ als Carnegeït oder in isomorpher Reihe mit $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca}$ als Anemousit auf.

Die genannten Mineralien sind an sich farblos oder doch hell gefärbt. Es sind die sogenannten hellen, leukokraten Gemengteile der Eruptivgesteine. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach werden sie auch salisch oder felsisch genannt (sal = Si · Al; fel = feldspatoid).

II. Silifizierungsreihe von Co, Fa, Fo und zugehörige Doppelverbindungen. Femische Mineralien zum Teil (tonerdefrei oder tonerdearm).

Niedere Stufe	Höhere Stufe	
Olivine $\left\{ \begin{array}{l} [SiO_4]Mg_2 \\ [SiO_4]Fe_2 \end{array} \right\}$	Orth-augite $\left\{ \begin{array}{l} [SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2 \\ [SiO_4 \cdot SiO_2]Fe_2 \end{array} \right.$ Enstatit, Bronzit, Hypersthen.	Gewöhnliche Augite oder Pyroxene.
Hierzu an Si-freien Mineralien:	$[SiO_4 \cdot SiO_2]CaMg$ (vorwiegend Diopsid, Diallag).	
Magnetit $[Fe_2O_4]Fe$;	Etwas tonerdehaltig (mit Ts), Mg-reich: Enstatitaugite.	
seltener Hämatit Fe_2O_3	Ca-Mg-Fe-Augite (etwas tonerdehaltig): Gemeine Augite.	
Spinelle: $[(Al, Fe)_2O_4](Fe, Mg)$	Ferner analog zusammengesetzt: gewöhnliche grüne Hornblende, schwarze basaltische Hornblende	Gewöhnliche Hornblenden oder Amphibole.

Die hierher gehörigen Mineralien besitzen wie die nächsten im allgemeinen dunkle Farbe (melanokrat). Da FeO und MgO wichtige Bestandteile sind, heißen sie femisch oder mafisch.

III. Mineralien von Aeg, Gl, Ns, Ks usw. (Femische Mineralien zum Teil; alkalireich, aber dunkel gefärbt, oder Ca-(Al, Fe)^{III}-Mineralien (alferrisch)).

Niedere Stufe	Höhere Stufe		
Biotite (wechselnd): $[SiO_4]_3{}^{Al_3}_{KH_2} \cdot [SiO_4]_3(Fe, Mg)_6$, selten als Phlogopit; oft sehr eisenreich als sogenannter Lepidomelan.	$[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Fe}_{Na}$	Aegirin, Akmit in Aegirinaugiten (Alkaliaugite)	in Arfvedsonit, Riebeckit
Melanit $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Fe_2}_{Ca} \cdot [SiO_4]_{Ca_2}$ wechselnd.	$[SiO_4 \cdot SiO_2]Fe_2$ $[SiO_4 \cdot SiO_2]Na_4$		in Barkevikit, Katophorit, Hastingsit, Aenigmatit, Cossyrit (Alkalihornblenden.)

Wie man sieht, erscheint in der Tat der wesentliche Mineralbestand der Eruptivgesteine als einfache Folge des über magmatische Gleichgewichte Gesagten. Bemerkenswert ist:

1. Die Alkalien treten vorwiegend als Alumo- oder Ferrisilikate auf.
2. Kalk kommt als Alumosilikat und Al-freies Silikat vor, nicht aber als reines Calciumsilikat.
3. Fe^{II} und Mg bilden vorwiegend einfache Silikate.
4. Die Alkalien (z. T. mit Kalk) vertreten sich besonders in den salischen Mineralien höchster Stufe isomorph oder bilden doch ähnliche Verbindungstypen.
5. In den femischen Mineralien verhalten sich Fe und Mg ganz ähnlich (4. und 5. rechtfertigt die Seite 476 gegebene Berechnungsmethode).
6. In den Alkali-Alumosilikaten ist das Verhältnis Alkalien : Tonerde molekular = 1 : 1.
7. Die Feldspate sind die höchst silifizierten Formen.

Feldspate, Quarz, Augite, Hornblenden, Biotite sind die verbreitetsten Mineralien der Eruptivgesteine, also auch der gesamten äußeren Zone der Erdrinde. In mehr als $\frac{3}{4}$ aller Eruptivgesteine ist Plagioklas vorhanden.

Die Eruptivgesteinsmineralien zweiter Ordnung enthalten die im allgemeinen in geringer Menge vorkommenden Bestandteile.

Titanoxyd als Amphoter besitzt in den basischen (SiO_2-armen) Magmen Säurecharakter. $[TiO_3]Ca$ = Perowskit; $[TiO_3]Fe$ = Ilmenit.

In den sauren (SiO_2-reichen) Magmen tritt es im Titanit $[SiO_5]^{Ca}_{Ti}$ wohl als Base auf. Daneben ersetzt es teilweise Si in Augiten, Hornblenden, Melaniten, Biotiten. (Titanaugite, Titanamphibol (besonders Aenigmatit), Iiwaarit = Titangranat).

Phosphor ist in der Hauptsache in Apatit vorhanden, der zugleich F und Cl enthält. In Graniten und Alkalisyeniten findet man auch etwa die Phosphate der seltenen Erden Monazit oder Xenotim. Mn, Ba, Sr vertreten zweiwertige Metalle, ohne im allgemeinen selbständige Mineralien zu bilden.

Das Nephelinmolekül bildet mit NaCl, Na_2SO_4, $CaCO_3$ usw. die Additionsverbindungen Hauyn, Nosean, Sodalith, Cancrinit, selten Davyn, Mikrosommit, die alle zu den Feldspatvertretern gerechnet werden. Nur sporadisch treten die Additionsverbindungen Gehlenit und die Skapolithe als normale Eruptivgesteinsmineralien auf. Ebenso der Vesuvian. ZrO_2 ist im Zirkon ($ZrSiO_4$) vorhanden, weit seltener in Form von Verbindungen wie Eudialyt und Eukolit (Na-Ca-Zirkonsilikate mit Cl, H_2O, seltenen Erden) oder Hjortdahlit, Rosenbuschit, Wöhlerit (augitähnliche Zirkonsilikate). Seltene Erden enthält auch der Cerepidot Orthit, Th der Thorit ($ThSiO_4$). Der gewöhnliche Epidot ist selten primärer Gemengteil. S tritt in Verbindungen als Pyrit oder Magnetkies akzessorisch häufig auf, wie denn von diesen Nebengemengteilen auch Apatit, Titanit, Zirkon eine sehr weite Verbreitung in Eruptivgesteinen besitzen. Chrom ist in Chromspinell und Chromit vorhanden. Das Bormineral Turmalin zeigt gewöhnlich schon intensivere pneumatolytische Mitwirkung an. Die Nichtsilikate unter diesen Mineralien sind meist im Magma schwerlöslich und infolgedessen Erstausscheidungen.

Die paragenetischen Verhältnisse sind von den speziellen Gleichgewichtskonstanten in den Schmelzlösungen und diese wieder von den allgemeinen chemischen und physikalischen Faktoren abhängig.

Mit Ausnahme von Biotit und Magnetit kommen normalerweise die Mineralien der niedrigen Silifizierungsstufe neben Quarz nicht vor.

Eine mineralogische Einteilung in quarzführende und quarzfreie Gesteine ist daher möglich. Die in der Tiefe gebildeten magmatischen Gesteine (Plutonite oder Tiefengesteine, insbesondere die zugehörigen Ganggesteine) enthalten häufiger Biotit und Hornblenden als die Vulkanite oder Ergußgesteine. In den letzteren sind diese etwa zuerst und vor dem Ausbruch (intratellurisch) gebildeten Mineralien gerne teilweise resorbiert, in Augit und Erz umgewandelt. Es hängt dies mit dem Entweichen der leichtflüchtigen Bestandteile und der Druckänderung zusammen. Die betreffenden Mineralien sind den dadurch veränderten Schmelzlösungen gegenüber instabil geworden. Leucit und die Mineralien der Hauyn-Sodalithgruppe (ausgenommen Cancrinit), sowie Melilith, sind vorwiegend an Ergußgesteine gebunden. An Stelle von Leucit und Olivin tritt in Tiefengesteinen oft ein Gemenge von Biotit und Orthoklas oder Pseudoleucit. Die Ganggesteine nehmen hinsichtlich der Lage und der physikalischen Bedingungen bei der Erstarrung eine Mittelstellung zwischen Tiefengesteinen und Ergußgesteinen ein; im Mineralbestand schließen sie sich mehr den Tiefengesteinen an.

Ist der Mineralbestand eines Eruptivgesteines im wesentlichen eine Folge der innermolekularen Zustände der magmatischen Schmelzlösungen, so hängt davon auch die Art der zu einer magmatischen Provinz gehörigen Gesteine ab (siehe Seite 474). Die verschiedenen Gesteine eines magmatischen Zyklus weisen häufig in mineralogischer und chemischer Beziehung so enge Verwandtschaft untereinander auf, daß an die Abstammung aus einem ursprünglich mehr oder weniger homogenen Magmaherd gedacht werden muß. Während der Aufwärtsbewegung und Kristallisation des Magmas sind erst die verschiedenen Teillösungen und Gesteine entstanden. Die Differentiation ist größtenteils eine Folge der äußeren Inhomogenitätsfelder, des Gravitationsfeldes, des Temperatur- und Druckgefälles. Das Gravitationsfeld wirkt hauptsächlich in der Weise, daß spezifisch schwere, erstgebildete kleine Kristalle sinken, in wärmere Regionen gelangen, dort zum größten Teil wieder resorbiert werden. Dadurch entstehen Konzentrationsunterschiede, die ihrerseits wieder zu Diffusionswanderungen Veranlassung geben, ohne daß die ursprüngliche Homogenität erreicht werden kann. Denn würden die aus den gesunkenen Kristallen entstandenen Molekeln wieder nach außen diffundieren, so kristallisierten sie dort in den kälteren

Regionen wieder aus und müßten von neuem sinken. Es stellen sich mehr oder weniger stationäre Gleichgewichtszustände ein, das Magma differenziert sich. Die leichtflüchtigen Bestandteile, die auf Druckunterschiede sehr empfindlich reagieren, führen ebenfalls Konzentrationsunterschiede herbei und beeinflussen dadurch die gesamten Gleichgewichtsbeziehungen. Im allgemeinen entstehen aus an SiO_2 nicht sehr reichen (intermediären bis basischen) Magmen im Verlauf der Differentiation stets SiO_2-reichere oder doch an femischen Bestandteilen ärmere äußere Restlösungen, da die femischen Mineralien darin im allgemeinen Erstausscheidungen darstellen. Natürlich können später auch die mehr basischen Unterschichten des Magmaherdes nachintrudieren, anderseits kann das ursprüngliche meist mehr oder weniger gabbroide Magma auch vor der Differentiation und ohne eine solche erstarren. Immer sind für den Verlauf der Differentiation das Konzentrationsverhältnis der verschiedenen Molekelarten in der Lösung und die daraus und aus den mitbestimmenden äußeren Bedingungen abhängige Art der auskristallisierenden Mineralien, sowie die Geschwindigkeit der Abkühlung und die Intensität und Verteilung des Druckes maßgebend. Dazu können in einigen Fällen Assimilationsprozesse kommen.

Betrachten wir die natürlichen Gesteinsverbände, so finden wir, wie vom Standpunkte der Kristallisationsdifferentiation zu erwarten ist, im größeren Verband häufig Gesteine der nahezu gesamten SiO_2-Variabilität genetisch miteinander verbunden. Die SiO_2-ärmsten enthalten gewöhnlich vorwiegend dunkle Gemengteile, sie sind holomelanokrat oder melanokrat, die kieselsäurereichsten bestehen in der Hauptsache aus hellen Gemengteilen, sie sind hololeukokrat oder leukokrat *(Lacroix)*. Dazwischen kommen Gesteine vor, die ungefähr zu gleichen Teilen aus dunklen wie hellen Gemengteilen zusammengesetzt sind (mesokrate Gesteine).

Die Silifizierungs- und Entsilifizierungsreaktionen spielen daher bei der magmatischen Differentiation eine erhebliche Rolle. Hier sind drei Hauptfälle möglich, denen in der Natur oft eine gewisse Selbständigkeit zukommt.

I. Es können die den Entsilifizierungen der Feldspatmolekeln entsprechenden Gleichgewichte während des Differentiationsverlaufes ganz nach der Seite der höchst silifizierten Formen verschoben sein, so daß die den Feldspatvertretern entsprechenden Molekeln in zu geringer Menge vorkommen, um als Mineralien auszukristallisieren. Nur das Doppelsalz Biotit tritt bereits auf.

Betrachten wir die Gesteinsassoziationen von höherem nach niedrigerem **si**, so ergibt sich folgendes: Mit sinkendem SiO_2-Gehalt tritt zunächst der Quarz als Gesteinsgemengteil zurück, dann vermehren sich auf Kosten der Alkalifeldspäte (insbesondere des Orthoklas) die kiesel-

säureärmeren Hornblenden oder Augite und der Anorthitanteil der Plagioklase. Zuletzt in den melanokraten bis holomelanokraten Gesteinen tritt Olivin auf. Eisenerze und Spinell reichern sich ebenfalls an. Der Gang der Differentiation erfolgt, wie bereits bemerkt, meist in umgekehrter Richtung. Biotit ist merkwürdigerweise in leukokraten Gesteinen häufiger. Alkalihornblenden und Alkaliaugite fehlen. Schon in den leukokraten Gesteinen findet sich oft beträchtlicher CaO-Gehalt (im Plagioklas, in Augit oder Hornblende). Derartige Gesteine hat man Kalkalkaligesteine oder Gesteine der Gabbro-Dioritreihe genannt, petrographische Provinzen, deren Gesteinsassoziationen ausgesprochen diesen Charakter aufweisen, nennt der Petrograph pazifisch *(Becke, Prior, Harker)*. Die Großzahl der Mineralassoziationen liquidmagmatischer Herkunft gehören dieser Gruppe an. Die Entwicklung: Gabbro-Diorit-Granodiorit-Granit entspricht dem einfachsten Fall einer Kristallisationsdifferentiation. Die beiden anderen Reihen sind in gewissem Sinne Zweigreihen unter besonderen Umständen.

Hauptsächlichster Mineralbestand und Benennung der Gesteine sind aus der Übersichtstabelle auf Seite 486 ersichtlich. Zu Tiefengesteinen dem Mineralbestand und Chemismus nach gehörige Ganggesteine und Ergußgesteine sind durch ⟶ getrennt darüber geschrieben. Aplite und Lamprophyre sind sogenannte Schizolithe (Spaltungsgesteine). Sie sind charakteristische Begleiter von größeren Intrusivmassen, unterscheiden sich aber im Chemismus wesentlich von den Hauptgesteinen (Aplite mehr leukokrate Gemengteile, Lamprophyre mehr melanokrate Gemengteile). Auch sie sind hier bei den Gesteinen untergebracht, mit denen sie in Chemismus und Mineralbestand verwandt sind.

Die angeführten dunklen Gemengteile können einzeln oder kombiniert auftreten.

Die einzelnen Familien lassen sich noch in Typen zerteilen. Die Tabelle 59 gibt über deren Benennung und mittlere chemische Zusammensetzung Aufschluß. Daraus läßt sich auch ableiten, wie die quantitativen Verhältnisse des Mineralbestandes sich auf diese Typen spezialisieren.

Die größten zusammenhängenden Massen werden von granitischen Gesteinen gebildet, denn je größer der vom Magma eingenommene Raum ist, umso vollständiger ist die Separation von den erst-kristallisierenden femischen Bestandteilen. Die Granite sind also bereits aus Rückstandlösungen gebildet, doch ist selbstverständlich, daß beim Sinken kleiner Kristalle eine zu stationärem Gleichgewicht führende Gegendiffusion stattfinden muß, deren Art von den Gleichgewichtsbedingungen abhängig ist. Der Rückstandscharakter ist also nur ein teilweiser und die Variabilität je nach den äußeren Bedingungen eine große. Die

Tabelle 58. Die wichtigsten Eruptiv-

Übersicht über den wesentlichen Mineralbestand der Eruptivgesteine	dunkle Gemengteile	helle Gemengteile	→ Abnahme der Kieselsäure — Mit Quarz: Mit weit vorwiegendem Alkalifeldspat (Orthoklas, Mikroklin, perthitischem Feldsp.)	Mit Quarz: Mit Alkalifeldspat + natronreichem Plagioklas	Mit Quarz: Mit vorwiegendem natronreichen Plagioklas	Ohne Quarz, natronreich (Neph. …: Vorwiegend Alkalifeldsp + Neph. oder Neph. allein (plagioklasarm-frei) (Cancr., Sod., Hauyn, Nosean)
Kalk-Alkalireihe. I. Reihe	gew. Augite, Orthaugite, gew. Hornblenden und Biotit (in sauren Gesteinen hie und da Muskowit)	einzeln od. kombiniert		leukokrat - mesokrat: Rhyolithe, Liparite, Dacite, Quarzporphyre, Quarzporphyrite, Quarzlatite ↑ Granitporphyr, Aplite ↑ granitische Gest. (nur wenn SiO_2-reich, Plagioklas ganz untergeordnet)	(Rhyolithe, Liparite, Dacite, Quarzporphyre, Quarzporphyrite, Quarzlatite) ↑ Qz.-Dioritporphyrit, Tonalitaplit ↑ quarzführende dioritische Gest. Quarzdiorite s. l.	leukokrat - mesokrat
Kalireihe. III. Reihe	Vorwiegend oder ausschliesslich: Biotit, gew. Augite, gew. Hornblenden; untergeordnet (reicher in basischen Gest.): Titanaugit, Alk. Augite, Alk. Hornblenden, Melanit	einz. od. komb.	Trachyliparite, quarzführende Porphyrite ↑ Quarzsyenitporphyr, Aplite ↑ quarzsyenitische Gesteine (Quarz oft nur untergeordnet)	leukokrat - mesokrat		
Natronreihe. II. Reihe	Vorwiegend oder ausschliesslich: Alk. Augite, Alk. Hornblenden, Lepidomelan (Biotit); besonders in basischen Gest. auch: gew. Augite, Titanaugit, gew. Hornblenden, ± Melanit (Jiwaarit)	einz. od. komb.	Alk. Liparite, Alk. Rhyolithe, Comendite, Pantellerite, Natrontrachyte, Quarz-Keratophyre, Keratophyre ↑ Alk. Granitporphyr usw. Alk.-Aplite: Paisanit, Bostonit ↑ alkaligranitische-pulaskitische Gest. oft quarzarm (Pulaskite). Reich an Alkalihornblende od. Alk. Augit = evisitisch	meist leukokrat	meist noch leukokrat	Phonolithe, Rhombenporphyre z. T., Nephelinite, Nephelinbasalte ∓ Melilith ↑ Elaeolithporphyr, Jjolithporphyr, Aplite: Sölvsbergit, Tinguait ↑ foyaitische Gest. Feldspatarm, nephelinreich = Urtite, Jjolithe, Lujavrite

gesteine und ihr Mineralbestand

⟶ *Zunahme der dunklen Gemengteile*

mit Alkalifeldspat oder Feldspatstellvertretern Alkaliaugite usw)	*Kalireich (Orthoklas, Biotit, Leucit)*		*Ohne Quarz, weit vorwiegend Plagioklas als heller Gemengt.*		*Wenig oder keine hellen Gemengt.*
Alkalifeldspat + Plagioklas, ∓ Nephelin, auch an Stelle von Alkalifeldspat	*Vorwiegend Kalifeldspat, evtl. Leucit oder beide; (Hauyn, Pseudoleuc., Neph.) wenig Plagioklas*	*Kalifeldsp. + Plag., ∓ Leucit, dieser auch an Stelle von Kalifeldspat (evtl. ∓ Neph.)*	*Vorwiegend oder ausschliesslich Plagioklas* *Oligoklas - Andesinlabrador*	*Labrador - Bytownit*	*Fast nur dunkle Gemengteile; ultrafemische Gesteine*
		mesokrat, seltener melanokrat	Andesite Porphyrite Labradorporphyrite ↑ Dioritporphyrit ↑ *Lamprophyre: Kersantit, Odinit, Malchit, Spessartit* *quarzfreie* dioritische Gest.	Basalte Melaphyre Diabase Labradorporphyrite ↑ Gabbroporphyrit ↑ *Beerbachit* gabbroide Gest. *∓ Olivin.* *Plagioklasreich =* anorthositisch	Pikrite ↑ *vorwiegend Olivin =* Peridotite Augitite, Limburgite ↑ *vorwiegend Augit ∓ Olivin =* Pyroxenite, Pyroxenolithe *vorwiegend Hornblende =* Hornblendite *melanokrat*
meist mesokrat	Porphyre, Trachyte, Vulsinite Leucitphonolithe, Leucittephrite, Leucitite, Leucitbasalte, Trachyandesite, Lamproite, Leucitbasanite ↑ ↑ Syenitporph., Shonkinitporph., Monzonitporph. *Syenit-aplite* ↑ *Lamprophyre: Minette, Vogesit, Spessart, Alnöit, Kersantit* ↑ *∓ Melilith* syenitische Gest. *(mit Leucitsyenit)* shonkinitische Gest. *(∓ Olivin, Melanit)*	monzonitische G. *(∓ Nephelin, Olivin)*	*mesokrat - melanokrat*		
Alkalibasalte, Essexitdiabase, Nephelintephrite, Nephelinbasanite *∓ Melilith* ↑ Essexitporphyr, Theralithporphyr *Lamprophyre: Polzenit, Monchiquit, Camptonit* ↑ essexitische Gest. *Alkalifeldspatarm =* theralithische G. *∓ Olivin*	*mesokrat - melanokrat*				

basischen Unterschichten eines Granitherdes bilden bei späterer Intrusion dann die Lamprophyre.

Eine besondere Differentiation unter Anreicherung und Sammlung der erst ausgeschiedenen basischen Plagioklase führt zu sehr plagioklasreichen, an sonstigen Gemengteilen armen Gesteinen, den Anorthositen und Labradorfelsen (Norwegen, Bergen Gebiet; Canada). Die Ossipitgabbros und Forellensteine leiten dazu über.

Eine spezielle Aufzählung von Fundorten der Kalkalkaligesteine wird nicht notwendig sein. Typische alte Magmaprovinzen von diesem Charakter findet man in den Grundgebirgen von fast ganz Festlandeuropa (Alpen, Odenwald, Harz, Erzgebirge, Lausitz usw.). Die z. T. jüngeren petrographischen Provinzen der Sierra Nevada, des Electric Peak, des Lassen Peak von Nordamerika, der kleinen Antillen stellen ebenfalls Musterbeispiele dar. Basaltische, andesitische und verwandte Paragenesen lieferten unter anderem tertiäre Vulkangebiete im pazifischen Ozean, die italienischen Euganeen, die siebenbürgisch-ungarische innere Karpathenregion, Balkan und Kaukasus.

Tabelle 59. Kalkalkalireihe

		si	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt
Granitische Gesteine	Aplitgranite	460	46	8	5,5	40,5	0,5	0,2	0,67	IV/V
	Engadinite	420	44	12	6	38	0,5	0,25	0,5	IV
	Yosemitite	350	43	14	13	30	0,45	0,33	0,9	V
	Normalgranite	270	35	26	15	24	0,42	0,33	0,58	IV
	Granodiorite	270	39	23	17	21	0,43	0,40	0,74	V
	Opdalite	215	32	32	18	18	0,50	0,45	0,56	IV
Dioritische Gesteine	Trondhjemite	350	42	12	11	35	0,23	0,27	0,92	V
	Plagioklasgranite	310	42	16	16	26	0,22	0,47	1,00	V/VI
	Tonalite	200	33	33	22	12	0,40	0,50	0,55	IV
	Quarzdiorite	220	31	31	19	19	0,25	0,48	0,61	IV
	Normaldiorite	155	29	35	22	14	0,28	0,48	0,63	IV
	Gabbrodiorite	135	24	43,5	22	10,5	0,28	0,50	0,57	IV
Gabbroide Gesteine	Normal-Gabbros und Norite	108	21	52	21	6	0,20	0,55	0,42	III/IV
	Ossipite	110	28,5	34,5	28,5	8,5	0,12	0,60	0,83	V
	Pyroxenit-Hornblenditgabbros	100	23,5	40,5	31,5	4,5	0,16	0,75	0,78	V
Ultrafemische Gesteine	Pyroxenite-Hornblendite (Mittel)	80	10	60	25	5	0,20	0,65	0,42	III/IV
	Peridotite	60	5	90	4	1	?	0,9	0	I
Anorthositische Gesteine	Anorthositgabbros	130	37	22	33	8	0,1	0,55	1,5	VI/VII
	Labradorfelse	145	47	7	33	13	0,12	0,45	4,7	IX

In der Tabelle 59 sind Mittelwerte von **si, al, fm, c, alk, k, mg** (siehe Seite 476) für die verschiedenen Gesteine dieser Reihe zusammengestellt. Fig. 525 auf Seite 489 stellt die zugehörigen Diagramme mit si als Abszisse, al, fm, c, alk als Ordinaten dar.

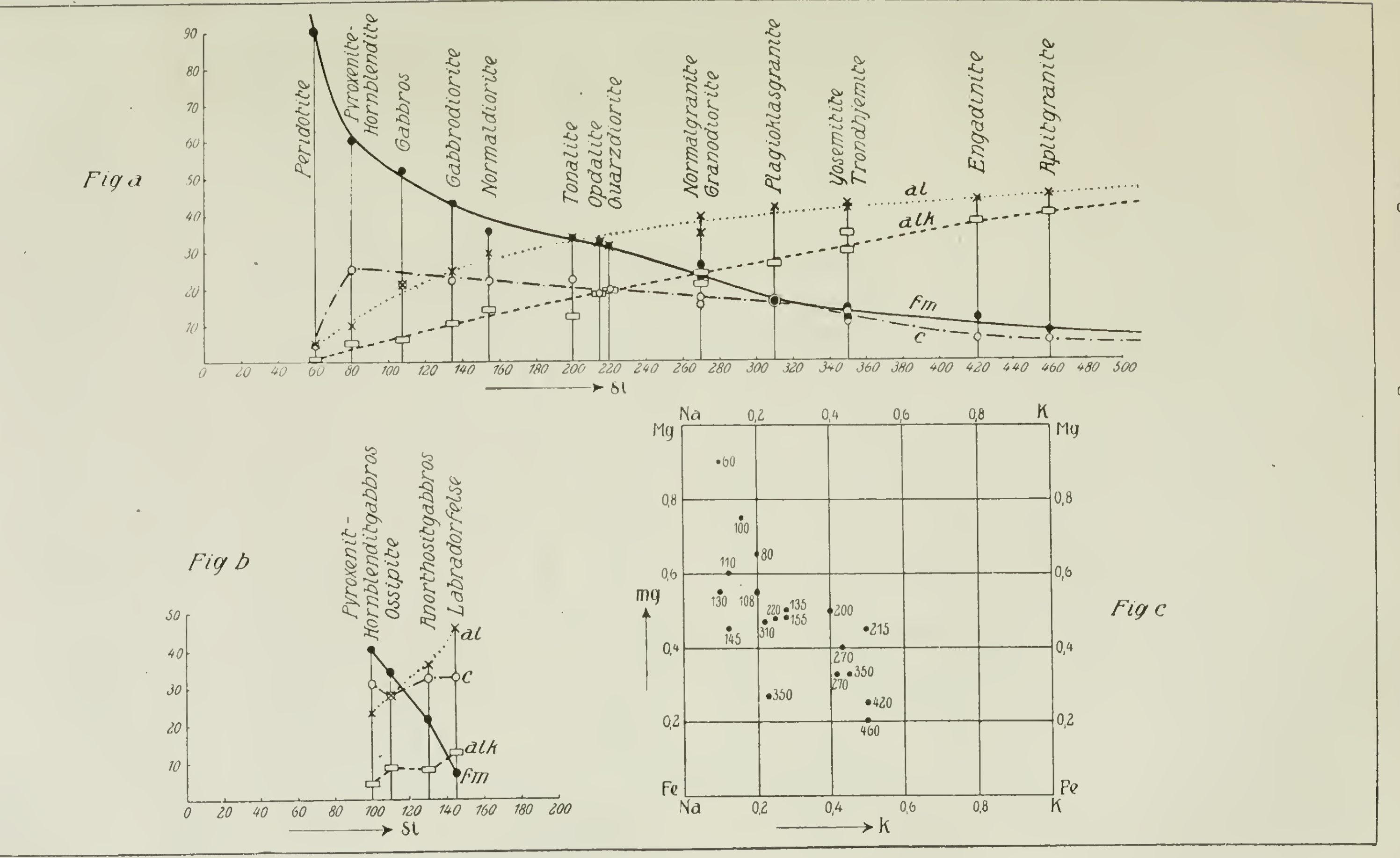


Fig. 525. Diagrammatische Veranschaulichung der chemischen Beziehungen zwischen den Gesteinen der Kalk-Alkalireihe, a. Hauptreihe. b. Anorthositzweigreihe. c. Verhältnisse k und mg.

Es sind die **al**-Punkte unter sich, ebenso die **fm**-Punkte, die **c**-Punkte, die **alk**-Punkte durch Linien verbunden worden. Es stellt das Haupt-Diagramm den mittleren Typus eines pazifischen Differentiationsdiagrammes dar. Mit sinkendem **si** nehmen **al** und **alk** ab, **c** und **fm** zu. Es ist eine erhebliche Differenz **al** — **alk** vorhanden, das heißt die Alkalien vermögen nicht alle Tonerde im Verhältnis 1 : 1 abzusättigen. Die Differenz wird in der Hauptsache durch CaO abgesättigt, die Gesteine müssen Plagioklas führen. Die Differenz nimmt gegen niedrigen **si**-Gehalt eher zu, während **al** und **alk** abnehmen, das ist der Ausdruck dafür, daß mit sinkendem SiO_2-Gehalt prozentual der Plagioklasanteil zunimmt. Da zugleich (siehe Tabelle 59) **k** ständig abnimmt, unter den Alkalien somit immer mehr Na_2O vorwiegt, tritt dementsprechend Orthoklas bei basischen Gesteinen zurück. Im allgemeinen wächst mit sinkendem **si** das Verhältnis **mg**. Wie die Fig. 525c zeigt, ist im allgemeinen das Feld der **mg**-**k**-Punkte in einem rechtwinkligen Diagramm nach oben gegen die **mg**-Achse geneigt. **c** hat ungefähr im Gabbrogebiet ein Maximum und sinkt dann nach den peridotitischen Gesteinen. Die Diorite sind die Gesteine, bei denen häufig ungefähr **al** = **fm** ist. Solche Gesteine sollen i s o f a l genannt werden (Isofalie = Gleichheit von **fm** mit **al**). Charakteristisch für die pazifischen Gesteinsreihen ist, daß im allgemeinen im Gebiet der Isofalie **c** > **alk** ist. Im Mittel tritt die Isofalie bei etwa **si** = 200 bis 180 ein.

Die a n o r t h o s i t i s c h e Zweigreihe (Ossipit-Pyroxenitgabbro-Anorthositgabbro-Anorthosit (oder Labrador-Andesinfels) ist dadurch ausgezeichnet, daß **c** sehr hoch wird und **fm** mit steigendem **si**-Gehalt abnimmt. Die Alkalien (wie das niedrige **k** zeigt, hauptsächlich Na_2O) bleiben relativ niedrig, **al** steigt bis zum Anorthosit an (Fig. 525b).

II. Von dieser oft ganz charakteristisch auftretenden I. Gesteinsreihe unterscheidet sich nun die II. in einigen wesentlichen Punkten.

Betrachten wir zunächst die Tabelle der molekularen Werte (Tabelle 60), sowie die zugehörigen Diagramme (Fig. 526). Die Alkalien sind, besonders in den **si**-reicheren Magmen, reichlicher vertreten als in der I. Reihe. Eine Differenz **al**-**alk** tritt kaum auf oder ist gering. Ja es kann **alk** > **al** sein. Der geringe Ca-Gehalt wird somit anfänglich kaum an **al** gebunden. Plagioklas tritt ganz zurück oder fehlt. Ohne wesentliche Änderung in den Verhältnissen der übrigen Bestandteile kann SiO_2 abnehmen bis zu **si** 180, ja, wie das als Urtit bezeichnete Gestein zeigt, unter Umständen bis zu **si** 120. Erst von hier ab steigen nach links **fm**- und **c**-Kurve an und fallen **al**- und **alk**-Kurve unter Vergrößerung der Differenz **al** — **alk**. Dunkle Gemengteile beginnen nun reichlicher aufzutreten. Plagioklas oder gewöhnliche Tonerdeaugite können im Gesteinsbild bemerkbar werden. Aber auch jetzt noch ist bei gleichem **si**-Gehalt **alk** höher als in der I. Reihe, **fm** im allgemeinen etwas niedriger. Wie die **k**-Werte zeigen, herrscht im ganzen Verlauf Na_2O bedeutend über K_2O vor, ohne eine bestimmte Abhängigkeit vom **si**-Gehalt erkennen zu lassen. Bei gleichem **si**-Gehalt ist **mg** niedriger als in der I. Reihe. Der Differentiationsverlauf erklärt sich, wenn wir annehmen, daß in den Magmen die Feldspatmolekeln weitgehend in die niedriger silifizierten Formen dissoziiert sind, so daß diese sich erheblich anreichern können. In der Tat kann ein Gestein mit **si** = 190; **al** = 40, **fm** = 15, **c** = 5, **alk** = 40 nicht mehr ganz aus Feldspat als leukokratem Gemengteil bestehen. Denn 40 **alk** würden 40 · 6 = 240 **si** allein zur Feldspatbildung benötigen. Es müssen Feldspatvertreter wie Nephelin und die Mineralien der Sodalith-Cancrinitreihe auftreten.

Der relativ hohe Alkaliengehalt führt auch zur Auskristallisation von A l k a l i h o r n b l e n d e n und A l k a l i a u g i t e n. Die Konzentration des Aegirinmoleküls kann so groß werden, daß Differentiationen in dieser Richtung stattfinden. Dann entstehen, da hier Na an Fe^{III} gebunden ist, Gesteine mit **alk** > **al** (Evisite, Lujavrite, Tavite der Tabelle 60).

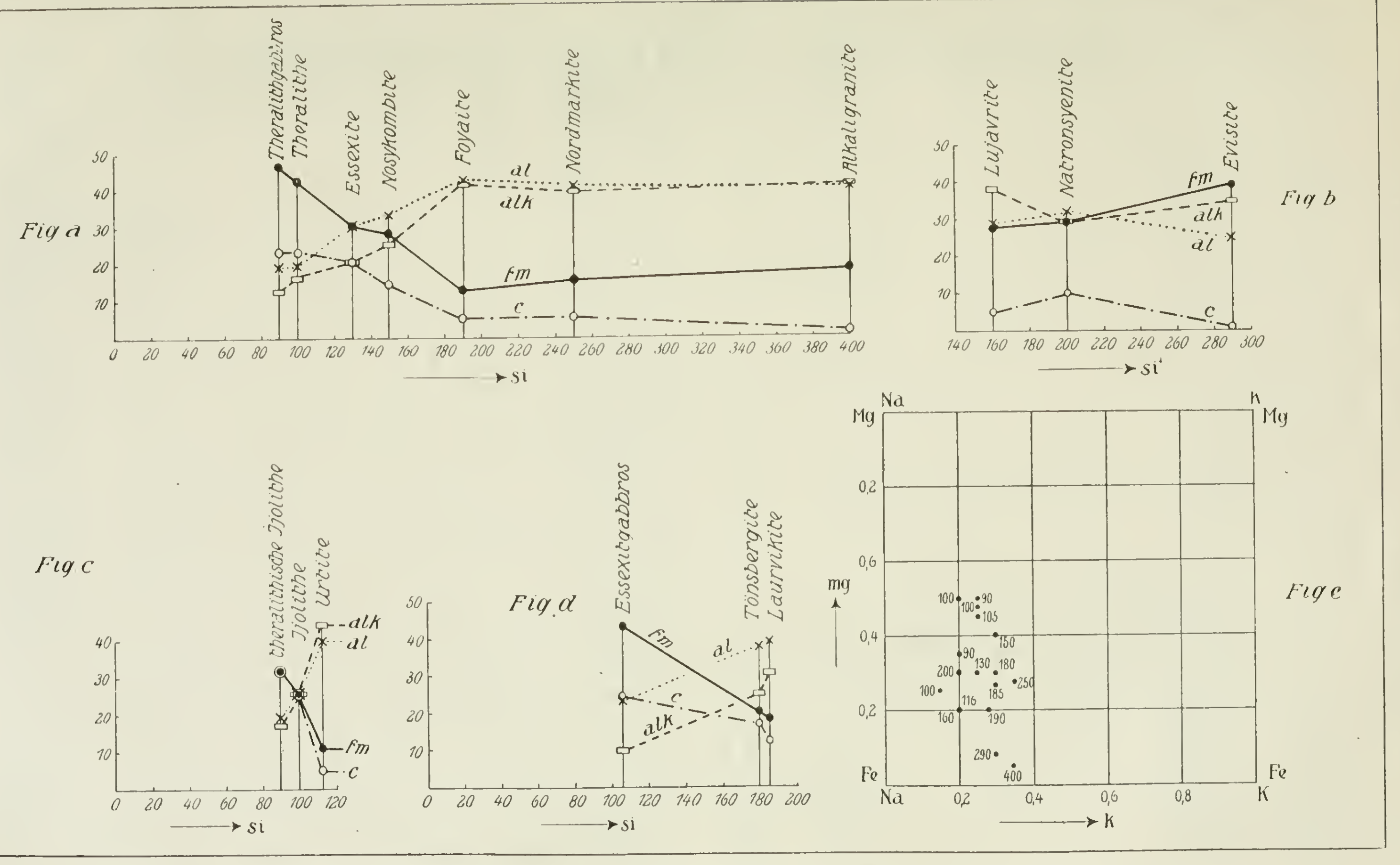


Fig. 526. Diagrammatische Veranschaulichung der chemischen Beziehungen zwischen den Gesteinen der Natronreihe. a. Hauptreihe. b. Evisitisch-pantelleritische Zweigreihe. c. Ijolitisch-urtitische Zweigreihe. d. Übergangsreihe zur Kalk-Alkalireihe. e. k-mg-Verhältnis.

Tabelle 60. Natronreihe

		si	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt
Alkaligranitische — pulaskitische Gesteine	Alkaligranite	400	40	17,5	1,5	41	0,35	0,05	0,09	I
	Nordmarkite — Pulaskite	250	41	15	5	39	0,35	0,28	0,33	III
	Natronsyenite	200	32	29	10	29	0,2	0,3	0,34	III
Foyaitische Gesteine	Normal-Foyaite	190	42	12	5	41	0,28	0,2	0,41	III/IV
	Urtite	116	40	11	5	44	0,2	0,2	0,45	IV
	Laurvikite	185	39	18	12	31	0,3	0,27	0,67	IV/V
	Monmouthite	100	38	12	16	34	0,15	0,25	1,3	VI
	Nosykombite	150	33	28	14	25	0,3	0,4	0,5	IV
	Ijolithe	100	25	25	25	25	0,2	0,5	1	V/VI
	Theralithische Ijolithe	90	19	32	32	17	0,2	0,35	1	V/VI
Essexitische Gesteine	Tönsbergite	180	38	20	17	25	0,3	0,3	0,85	V
	Essexite	130	30	30	20	20	0,25	0,3	0,66	IV/V
Theralithische (alkaligabbroide) Gesteine	Essexitgabbros	105	23	43	24	10	0,25	0,45	0,56	IV
	Theralithe	100	19	42	23	16	0,25	0,48	0,55	IV
	Theralithgabbros	90	19	46	23	12	0,25	0,50	0,50	IV
Evisitische (pantelleritische) Gesteine	Evisite	290	25	39	1	35	0,3	0,08	0,0	I
	Lujavrite	160	29	28	5	38	0,2	0,2	0,2	II

Die als Laurvikite, Tönsbergite, Essexit-Gabbros bezeichneten Gesteine stellen Übergänge zur I. Reihe dar. Die II. Reihe kann mehr oder weniger selbständig auftreten oder über granitische bezw. essexitgabbroide Magmen mit der ersten in Verbindung stehen. Wahrscheinlich ist hoher Gehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen hauptsächlichste Ursache der Gleichgewichtsverschiebungen nach den niedrig silifizierten Molekeln hin.

Die Gesteine der II. Reihe werden Alkaligesteine genannt, und da Na überwiegt, können wir die Reihe als Natronreihe bezeichnen. Provinzen, deren Gesteinsassoziationen von diesem Charakter sind, heißen atlantisch. Das Gesamtmagma ist das foyaitisch-theralitische. Mit sinkendem SiO_2-Gehalt verschwindet in diesen Gesteinen zunächst Quarz, dann treten die Feldspatvertreter (besonders Nephelin) an Stelle der Alkalifeldspäte. Die Gesteine können trotz niedrigem SiO_2-Gehalt immer noch typisch leukokrat sein. Erst bei sehr geringem SiO_2-Gehalt vermehren sich Augite und Hornblenden, die von Anbeginn an teilweise oder ganz Alkaliaugite und Alkalihornblenden sind. Schließlich können auch Olivin, Melanit und Melilith auftreten. Biotit ist weniger häufig als in der I. Reihe, ebenso der Orthaugit. Die Isofalie liegt bei niedrigerem si-Gehalt als in der I. Reihe, meist ist bei den isofalen Gesteinen **alk $\geq$ al**.

Die unterste Horizontalreihe der Tabelle 58 auf Seite 486 gibt über den wesentlichen Mineralbestand und die Gesteinsbenennung Auskunft.

Die foyaitischen Gesteine, auch Nephelin- oder Elaeolithsyenite genannt, führen oft akzessorische Gemengteile wie Eudialyt, Eukolit, Wöhlerit, Rosenbuschit, Katapleït, Cancrinit, Zirkon usw. (Cancrinitsyenite, Eudialytsyenite, Zirkonsyenite). In den Lujavriten ist Lamprophyllit nicht selten. Bei den Ergußgesteinen bedeutet im allgemeinen hier die Bezeichnung Tephrit olivinfreie, die Bezeichnung Basanit oder Basalt olivinhaltige Gesteine.

Provinzen von ausgesprochenem atlantischen Charakter sind unter anderem das Kristianiagebiet, das Ijolithgebiet von der Halbinsel Kola, das Gebiet von Julianehaab in Grönland, Essex County in Nordamerika, manche Teile von Madagaskar, die Gegend von Rio de Janeiro in Brasilien, Sierra de Monchique auf der iberischen Halbinsel. Viele tertiäre Vulkangebiete hauptsächlich der Umrahmung des atlantischen Ozeans sind Natronprovinzen. Die ostafrikanischen Eruptivgesteine, die Gesteine von Madeira, die Gesteine des böhmischen Mittelgebirges, die meisten deutschen Basalte sind hierher zu rechnen. An seltenen Eruptivgesteinsmineralien, an Variabilität der Mineralassoziationen sind diese Provinzen reicher als die pazifischen.

III. Etwas weniger markant tritt eine dritte Gruppe magmatischer Gesteine beziehungsweise magmatischer Differentiationsvorgänge in Erscheinung. Sie entspricht ungefähr der II. Gruppe, nur daß K_2O, besonders bei niedrigem SiO_2-Gehalt, über Na_2O dominiert oder doch Na_2O nahe kommt. Nun unterscheiden sich die Entsilifizierungsgleichgewichte des Kalifeldspatmoleküls wesentlich von denen des Natronfeldspatmoleküls, da dem Biotit entsprechende Verbindungen ziemlich unabhängig vom SiO_2-Gehalt auskristallisieren können (durch Doppelsalzbildung). Die hierher gehörigen Gesteine zeigen bei nicht zu verkennender Eigenart Anklänge sowohl an den pazifischen als auch an den atlantischen Typus. Sie finden sich häufig mit beiden vergesellschaftet, können aber auch selbständige Provinzen bilden. Im ersteren Falle zweigt sich die III. Reihe an verschiedenen Stellen von der Hauptreihe ab. Manche Petrographen teilen die unter diese Gruppe fallenden Gesteine unter die zwei anderen auf oder bilden nach der Aufteilung aus den Übergangstypen aller drei Reihen eine dritte Gruppe. Wir wollen die Gesteine hier zu einer Kalireihe zusammenfassen und typische Provinzen von diesem Charakter mediterran nennen. Leucit, der in atlantischen Gesteinen bereits sporadisch auftritt, kann hier zu einem Hauptgemengteil werden, wird aber in den Tiefengesteinen meist durch Biotit + Orthoklas oder Kalifeldspat + Nephelin (Pseudoleucit) ersetzt.

Wenn wir Tabelle 61 und Diagramme (Fig. 527) betrachten, so tritt der im allgemeinen mittlere Charakter dieser Gesteinsreihe deutlich hervor. Doch sind auch die individuellen Züge bemerkbar, die eine Abgrenzung rechtfertigen. Im allgemeinen ist **al** größer als **alk**, eine Annäherung beider Kurven tritt im großen und ganzen erst

Tabelle 61. Kalireihe

		si	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm	Schnitt
Quarz-syenitische Gesteine	Adamellite	330	37	23	13	27	0,40	0,4	0,57	IV
	Tasnagranite	290	35	28,5	8	28,5	0,45	0,35	0,28	III
	Rapakiwite	380	40	18	9	33	0,5	0,27	0,5	IV
	Granosyenite	260	40	17	10	33	0,45	0,3	0,59	IV
	Syenitgranite	250	30	29	12	29	0,47	0,4	0,41	IV
Syenitische Gesteine	Leukosyenite	178	40	14	11	35	0,55	0,3	0,78	V
	Vesuvite	160	33	20	20	27	0,55	0,4	1	V/VI
	Monzonitsyenite	190	37	23	14	26	0,5	0,35	0,6	IV/V
	Normalsyenite	185	30	30	15	25	0,5	0,4	0,5	IV
	Lamprosyenite	160	25	46	12	17	0,5	0,6	0,26	III
	Lamproite	150	17	48	13,5	21,5	0,8	0,8	0,3	II/III
	Borolanite	130	27	22	30	21	0,7	0,5	1,3	VI
Monzo-nitische Gesteine	Monzonite	140	30	30	21	19	0,5	0,45	0,6	IV/V
	Yogoite	145	23	37	21	19	0,5	0,55	0,57	IV
	Sommaite	115	24	34	27	15	0,55	0,48	0,79	V
	Lamprosommaite	140	25	44	18	13	0,57	0,63	0,40	III
	Sommaitdiorite	130	23	42	25	10	0,45	0,6	0,6	IV
Shonki-nitische Gesteine	Shonkinite	105	17	46	24	13	0,6	0,65	0,52	IV/III
	Missourite	95	15	41	33	11	0,65	0,7	0,81	V
	Pyroxenolithe	80	13	40	43	4	0,6	0,6	1,07	V/VI

bei niedrigem **si**-Gehalt auf. Die Differenz ist aber geringer als bei Provinzen von typisch pazifischem Charakter. **fm** kann schon bei **si** 200—250 relativ hoch sein (mesokrate Syenite). Oft gibt es monzonitartige Gesteine mit **al** $\sim$ **alk** $\sim$ c, die sich über ein ziemlich großes **si**-Intervall von gegen **si** = 200 bis **si** = 120 erstrecken. Vor allem charakteristisch ist, daß mit sinkendem **si** der **k**-Wert im allgemeinen nicht ab-, sondern eher zunimmt. Es kann, wie in basischen Monzoniten und Missouriten und Lamproiten (Gesteine vom Charakter extremer Lamprophyre), **k** 0,75—0,85 werden. Im Diagramm der **k**-**mg**-Werte findet diese Erscheinung ihren deutlichen Ausdruck.

Gegen hohen **si**-Gehalt hin verwischen sich die Grenzen mit denen der gewöhnlichen granitischen Gesteine. Es erscheint ganz selbstverständlich, daß in einem großen Granitherd, der ja kalireich ist, sekundäre Differentiationen lamprophyrische Gesteine von syenitischem bis monzonitischen Chemismus erzeugen können. Anderseits steht die III. Gruppenreihe über die foyaitischen (leucitsyenitischen) Gesteine mit der atlantischen Sippe in Verbindung, so daß auch etwa die Assoziation Granit-Syenit-Monzonit-Foyait Verwirklichung erlangt. Nehmen wir die Kenntnis der Gesteinsnamen der III. Reihe vorweg, so ergibt sich etwa der durch das Schema Fig. 528 dargestellte hauptsächlichste Zusammenhang der drei Reihen, wobei von der Berücksichtigung einiger untergeordneter assoziativer Verbandsverhältnisse abgesehen ist. **si** nimmt nach links hin ab.

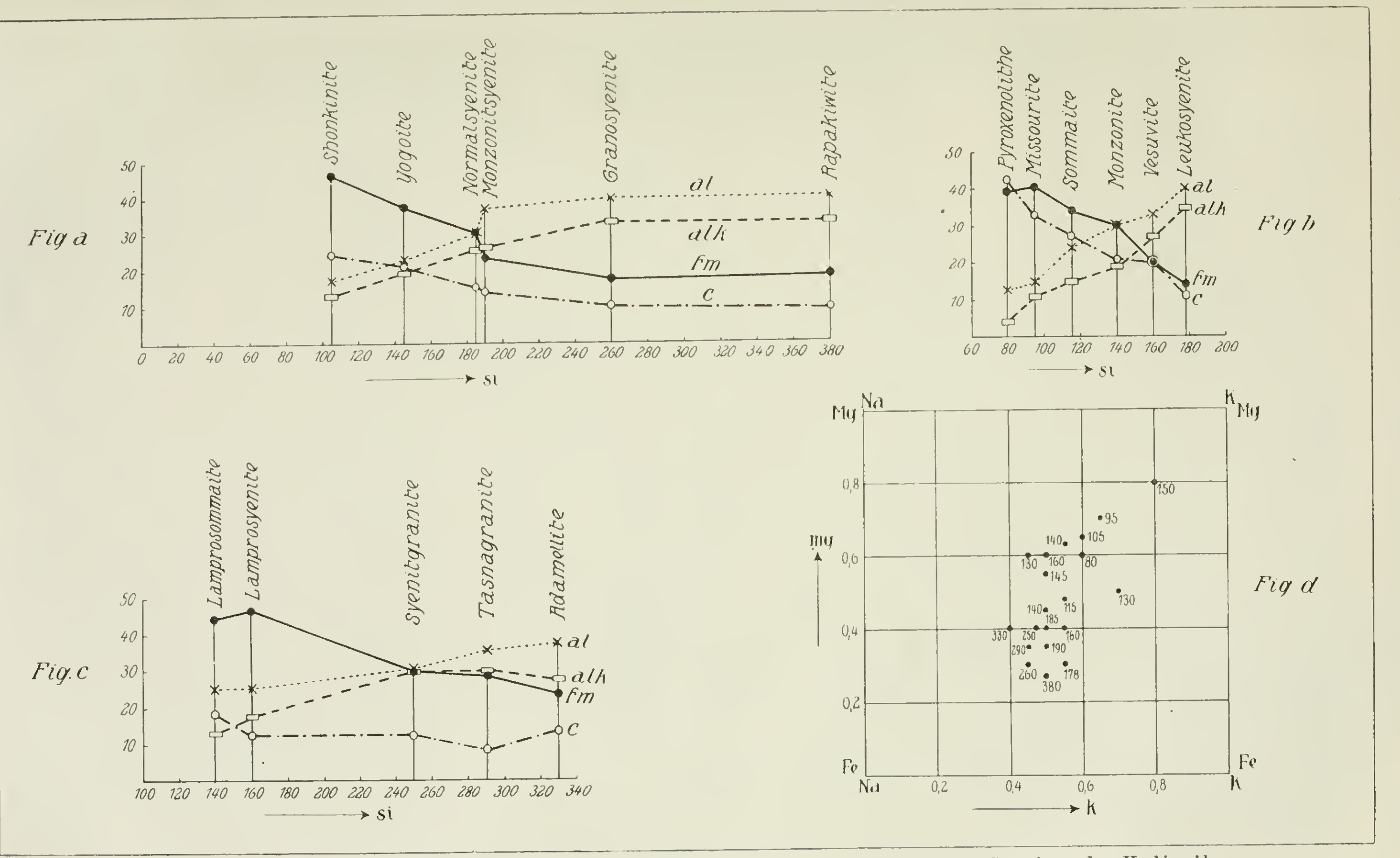


Fig. 527. Diagrammatische Veranschaulichung der chemischen Beziehungen zwischen den Gesteinen der Kalireihe. a. Hauptreihe. b. Vesuvitische Zweigreihe. c. Lamproitische Zweigreihe. d. k-mg-Verhältnis.

In der III. Reihe, die in diesem Schema in die Mitte gestellt wurde, liegt die Isofalie bei ziemlich wechselndem **si**-Gehalt. Im Mittel etwa bei **si** = 175. Es ist im allgemeinen in den isofalen Gesteinen **alk** = **c** mit einem **k**-Wert von 0,40 oder höher. Magmen der dritten Reihe können syenitisch-shonkinitisch oder monzonitisch-shonkinitisch genannt werden. Dabei ist zu bedenken, daß der sogenannte Shonkinit vom Katzenbuckel den Shonkinittypus sehr schlecht repräsentiert und in chemischer Beziehung ein typisch atlantisches Gestein ist.

Wieder orientiert die Tabelle 58 auf Seite 486 über Mineralbestand und wichtigste Gesteinsnamen. Die Einzeltypen der Tiefengesteine sind chemisch schon durch Tabelle 61 charakterisiert. Daraus läßt sich auch unter Berücksichtigung der Beziehung:

$$\text{Olivin} + \text{Leucit} \rightleftarrows \text{Biotit} + \text{Orthoklas}$$

und des Umstandes, daß die Augite nicht selten relativ tonerdereich sind, der mögliche Mineralbestand ableiten. In Tiefengesteinen findet

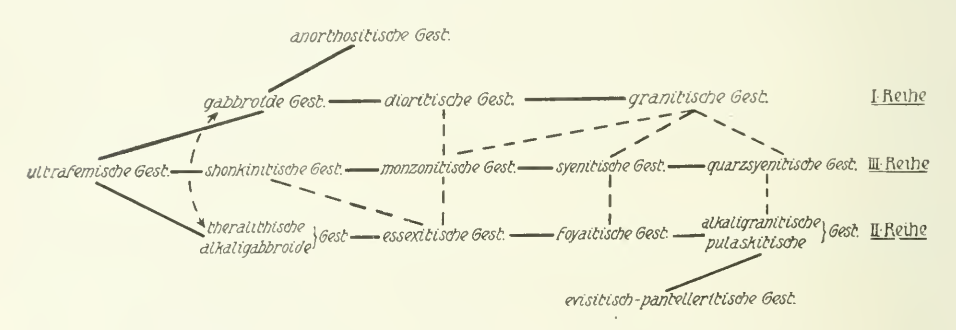


Fig. 528. Beziehung der drei Gesteinsreihen zueinander.

man Leucit besonders in den Leucitsyeniten, Borolaniten, Leucitshonkiniten und Missouriten. In den letzteren Gesteinen ist der Feldspat oft nahezu verschwunden (Leucit (± Biotit), Augit, ± Olivin). Leucitbasalte und Leucitite sind mineralogisch den Missouriten beziehungsweise Fergusiten gleich. Es kann aber nicht genug betont werden, daß leucitfreie und biotitreiche Gesteine, wie die Durbachite (Lamprosyenite), die Minetten usw., von leucitführenden chemisch kaum zu unterscheiden sind.

Shoshonite-Banakite-Absarokite hat man Gang- bis Stromgesteine der Reihe Monzonit-Shonkinit (± Leucit) in Nordamerika genannt.

Typische Provinzen derartiger Gesteine findet man in den Highwood Mountains, Little Belt Mountains und dem Abasaroka Range von Nordamerika. Besonders charakteristisch sind die Ergußgesteinsprovinzen von Mittelitalien, der Leucite Hills von Wyoming (Nordamerika), der

Vulkane Pic de Maros auf Sumatra und Mount Mourah auf Java. Es sind das Hauptvorkommnisse des Minerals Leucit. Einen Übergang zu den atlantischen Gesteinen, diesen näher liegend, stellt die Vulkanprovinz des Laacher Seegebietes (Rheinland) dar (Leucit, Hauyn, Sodalith, Nosean, Sanidin, Nephelin). Einen ähnlichen Übergang findet man in den Gesteinen des Magnet Cove von Arkansas. Die Syenitprovinz von Meißen (Sachsen) schließt sich pazifischen Assoziationen an, wie in mehr sekundären Differentiationen (z. B. lamprophyrischen Abspaltungen) großer Granitgebiete häufig Differentiationstendenzen der III. Gruppe Verwirklichung erlangen. Sammeltypen verschiedener Gesteine sind das Monzonigebiet von Südtirol, die Crazy Mountains von Nordamerika. (Im großen und ganzen Differentiation in Richtung der durchbrochenen Pfeile von Fig. 528.) Es ist überhaupt nicht zu folgern, daß die Gesteine der drei Provinzen immer getrennt vorkommen müssen. Die eine oder andere Ausbildung hängt nach unseren Darlegungen wesentlich von der Art der innermagmatischen Gleichgewichte ab, und diese können in einem Magmaherd temporal oder lateral (in der Zeit oder im Raum) den äußeren Bedingungen entsprechend wechseln. Auch sind die magmatischen Provinzen nicht immer ausgesprochen von einem Typus. Alle möglichen Übergänge lassen sich an Beispielen belegen. Außerdem zeigt jede petrographische Provinz noch einen individuell regionalen Charakter, der oft auch in den Mineralassoziationen seinen Ausdruck findet.

Die Beziehungen aller durch Mittelwerte in den Tabellen (59, 60, 61) charakterisierten Magmen zueinander gehen am besten aus der Tabelle 62 hervor. Die Anordnung ist nach zwei Prinzipien durchgeführt. Denkt man sich die Alkalien (gleichzeitig mit al im Verhältnis 1 : 1) mit SiO_2 (si) zu Feldspatmolekülen verbunden, den Überschuß von al mit der gleichen Menge von c als Anorthitmolekül, und den Rest von c sowie fm mit si im Verhältnis 1 : 1 (Augite, Hornblenden) verknüpft, so benötigen al + fm + c + alk im ganzen (100 + 4 alk) Teile von si[1]). Ist alk > al, so müssen unter Berücksichtigung der Aegirinbildung (100 + 3 al + 1 alk) Teile von si zur Verfügung stehen. Man nennt si — (100 + 4 alk) bezw. si — (100 + 3 al + 1 alk) die Quarzzahl (qz). Ist sie positiv, so wird im allgemeinen neben höchstsilifizierten Mineralien in den Gesteinen Quarz als Gemengteil auftreten müssen. Ist sie negativ, so treten niedrigsilifizierte Mineralien wie Olivin oder Feldspatvertreter auf. Auch Biotit und Magnetit erniedrigen die Quarzzahl. Ist für die Mittelwerte qz zwischen ± 12, so heißen die Magmen intermediär. Deutlich positiv wird eine Quarzzahl von + 12 bis + 100 genannt (sauer), stark positiv, wenn sie größer als + 100 ist (sehr sauer). Deutlich negativ ist die Quarzzahl — 12 bis — 50 (basisch), stark negativ heißt sie dann, wenn sie numerisch größer als — 50 ist (sehr basisch). Das ergibt die Einteilung der Vertikalkolonne von Tabelle 62. Die auf die Einteilung in die Horizontalkolonnen bezüglichen Größen sind die Differenzen (al — fm′), wobei unter fm′ neben MgO nur das FeO zu verstehen ist, welches nicht zur Aegirinbildung bei einem allfälligen Alkaliüberschuß verbraucht wird. In der Mitte liegen die isofalen Gesteine. Kalkalkali- und

---

[1]) 1 alk braucht 6 si zur Feldspatbildung, 1 c nur 2 si zur Anorthitbildung, 1 fm nur 1 si zur Augit- oder Hornblendebildung. Das ergibt: 6 alk + 2(al — alk) + c — (al — alk) + fm. Da al + fm + c + alk = 100, resultiert die obige Formel.

Tabelle 62. Die wichtigsten Eruptivmagmen

	stark + Qz · zahl qz > + 100 im Mittel	deutlich + Qz · zahl qz > + 12 < + 100 im Mittel	intermediär qz ± 12 im Mittel	deutlich − Qz · zahl qz zwischen − 12 u. − 50 im Mittel	stark − Qz · zahl qz mehr als − 50 im Mittel.
al ≫ fm' al − fm' > + 15 im Mittel	alkaligranitisch; trondhjemitisch, aplitgranitisch; plagioklasgranit., engadinitisch; yosemitit.; adamellitisch − rapakivitisch	evisitisch; granodioritisch; granosyenitisch	nordmarkitisch-pulaskitisch; anorthositisch, anorthositgabbr	laurvikitisch, lonsbergitisch; leukosyenitisch	lujavritisch; normalfoyaitisch, urtitisch; monmouthitisch
al > fm' al − fm' zwischen + 5 u + 15 im Mittel	tasnagranitisch	normalgranitisch	monzonitsyenitisch; natronsyenitisch	vesuvitisch; borolanitisch	nosykombitisch
isofal al − fm' = ± 5 im Mittel		syenitgranitisch; quarzdioritisch, opdalitisch; tonalitisch	normalsyenitisch	monzonitisch	essexitisch; ijolithisch
fm' > al al − fm' zwischen − 5 u − 15 im Mittel			sommaitdioritisch; normaldioritisch	sommaitisch, yogoitisch; ossipitisch	theralith ijolithisch
fm' ≫ al al − fm' > − 15 im Mittel			lamprosyenitisch; lamprosommaitisch; gabbrodioritisch; gabbroid; pyroxenitisch, hornblenditisch	lamproitisch; shonkinitisch; missouritisch; essexitgabbroid; peridotitisch	theralithgabbroid; theralithisch

Natronreihe umschließen die Tabelle. In der ersteren nimmt im allgemeinen mit sinkendem qz auch sofort fm′ zu, in der letzteren erst in sehr basischen Gesteinen. Die Kalireihe hat ihre Hauptglieder mehr in der Mitte. Adamellite, Rapakiwite und Tasnagranite sind ausgesprochene Übergangsglieder zur Kalkalkalireihe. Man erkennt aus der Tabelle, daß die isofalen Gesteine beispielsweise aus quarzdioritischen, opdalitischen, monzonitischen, essexitischen oder syenitgranitischen, normalsyenitischen bezw. ijolithischen Magmen hervorgehen. Gleichzeitig intermediär ist der Normalsyenit. Andere intermediäre Gesteine sind Monzonitsyenit, Labradorfels, Pulaskit, Sommaitdiorit und Normaldiorit, Gabbrodiorit, Lamprosyenit usw. Die Verbindungslinien weisen auf häufige Zusammenhänge im Differentiationsverlauf hin. Hinsichtlich aller Einzelheiten muß auf die Gesteinskunde verwiesen werden.

Ebendort werden auch die Formen der Lagerstätten besprochen. Die Tiefengesteine, besonders die Granite, bilden oft große Massen von unregelmäßiger Begrenzung, deren Erstreckung in die Tiefe unbekannt ist, es sind Stöcke oder Batholithen. Mehr brotlaibförmig in Sedimentgesteine oder metamorphe Gesteine eingeschaltete Massen verschiedenster Ausdehnung heißen Lakkolithe. Langgestreckte Formen, die den Schichtgrenzen mehr oder weniger folgen, werden als Lager oder Intrusivlager bezeichnet. Platten relativ geringer Mächtigkeit, aber oft ausgedehnter Längserstreckung (bis 145 km und darüber), die Schichtgesteine und metamorphe Gesteine oder auch ältere Eruptivgesteine quer durchsetzen, heißen Gänge. Sie stellen manchmal die Verbindung zwischen Vulkanen und lakkolithischen Magmaherden her und folgen oft tektonischen Linien. Die extrusiven Gesteine können Lavaströme, ausgedehnte Decken oder auch Kuppen bilden.

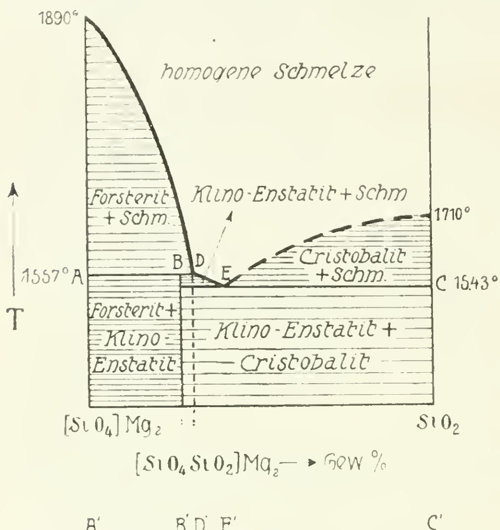
Auch die Strukturen der magmatischen gesteinsbildenden Mineralassoziationen werden in der Eruptivgesteinskunde eingehend besprochen. Sie sind im wesentlichen von der Ausscheidungsfolge, dem Kristallisationsvermögen und der Kristallisationsgeschwindigkeit abhängig. Theoretisch wird die Ausscheidungsfolge von Mineralien aus Lösungen durch die Aufeinanderfolge der Sättigungskonzentrationen unter dem Einfluß der Bedingungsänderungen (d. h. hier vorwiegend der Abkühlung) bestimmt. (Siehe die Figuren 473—479).

Im einfachsten Verlauf einer Schmelzerstarrung findet eine Reaktion Schmelzlösung $\rightleftarrows$ festes A + festes B + festes C . . . statt. Es kann sich in einer durch die Ausgangskonzentration bestimmten Reihenfolge zuerst eine feste Phase, dann neben ihr eine zweite und später dritte usw. Kristallart abscheiden, bis schließlich bei einer bestimmten Temperatur der letzte Rest der Schmelzlösung verschwindet. Nebeneinander findet man dann, sofern Gleichgewicht sich stets einstellt, nicht mehr als n verschiedene Kristallarten, wenn n die Zahl der Komponenten ist.

Die Betrachtung des einfachen binären Schmelzdiagrammes auf Seite 346 hat uns über die Art der Reihenfolge der Ausscheidungen Auskunft gegeben. Es scheidet sich in solchen Fällen dasjenige Mineral zuerst aus, dessen Konzentration im Überschuß über das Eutektikumsverhältnis vorhanden ist. Der Satz läßt sich ohne weiteres verallgemeinern. Er zeigt, daß die Ausscheidungsfolge, das heißt die Folge des Beginnes der Kristallisationen, von der Ausgangskonzentration

abhängig ist. Es kann aber auch im Verlauf der Abkühlung ein schon früher ausgeschiedener Kristall mit der in ihrer Konzentration geänderten Schmelze unter Bildung einer neuen festen Phase reagieren nach dem Schema Schmelzlösung + festes A $\rightleftarrows$ festes B + ...

Die Ausgangskonzentration bestimmt dann, ob im Gleichgewicht die Reaktion schließlich vollständig verläuft oder ob nach der Enderstarrung noch festes A vorhanden ist.



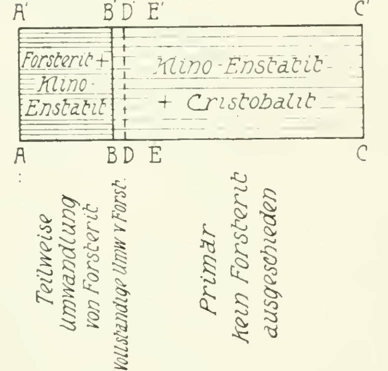


Fig. 529. Binäres Schmelzdiagramm Olivin-Enstatit-SiO_2 (nach *Andersen* und *Bowen*).

An einem einfachen, für die Strukturen magmatischer Mineralassoziationen wichtigen Beispiel mögen derartige Prozesse erläutert werden (nach *Andersen* und *Bowen*).

Wenn man Enstatit oder Klino-Enstatit = $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ erhitzt, so beginnt er bei 1557° zu schmelzen. Die Schmelze hat aber nicht die Zusammensetzung des Minerals, sie ist SiO_2-reicher. Die feste Phase verschwindet auch nicht völlig bei dieser Temperatur, der Rest wandelt sich in $[SiO_4]Mg_2$, in Forsterit um.

Es findet somit bei dieser Temperatur die thermolytische Dissoziationsreaktion

$$[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2 \rightleftarrows [SiO_4]Mg_2 + SiO_2$$

statt, wobei $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ und SiO_2 im Schmelzzustand sich befinden. Kühlt man umgekehrt eine Schmelze von der Zusammensetzung $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ ab, so beginnt bei einer über 1570° liegenden Temperatur nicht etwa Klino-Enstatit auszukristallisieren, sondern Forsterit. Der so ausgeschiedene Forsterit wandelt sich aber bei 1557° in Enstatit um, indem die oben hingeschriebene Reaktion von rechts nach links von statten geht. Man sagt in solchen Fällen, die Verbindung (also hier Klino-Enstatit) besitze keinen kongruenten, sondern einen inkongruenten Schmelzpunkt. Im Schmelzdiagramm, siehe Fig. 529, gibt sich dies dadurch zu erkennen, daß die Sättigungskurve von $[SiO_4]Mg_2$ über die Ordinate des Zusammensetzungspunktes von $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ hinausgeht, daß zwischen $[SiO_4]Mg_2$ und $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mg_2$ kein Eutektikum vorhanden ist.

Alle Gemische zwischen A B scheiden daher beim Abkühlen bis zur Temperatur von 1557° nur Forsterit aus. Bei dieser Temperatur findet die Reaktion, die oben hingeschrieben wurde, von rechts nach links statt, bis (sofern sich Gleichgewicht einstellt) unter teilweiser Resorption von Forsterit das der Zusammensetzung entsprechende Gemenge von Forsterit und Klino-Enstatit gebildet worden ist. Der zwischen B und D

zuerst ausgeschiedene Forsterit von Schmelzzusammensetzungen zwischen B und D wird bei der gleichen Temperatur vollständig resorbiert, worauf sich zwischen D und E Klino-Enstatit, bei E auch Cristobalit abscheiden. Die Umwandlungsreaktion kann manchmal dadurch zum Stehen kommen, daß die Enstatitkristalle sich strahlenkranzartig um den Forsterit ausscheiden und den Kern vor weiterer Reaktion mit der Schmelze schützen. So geschützter Forsterit (bezw. Olivin kann sich dann neben Quarz in magmatischen Gesteinen vorfinden. Die Feststellung derartiger Reaktionsfelder schon in einfachen Systemen ist von Bedeutung, denn auch Hinzufügen neuer Komponenten wird sie nie ganz zum Verschwinden bringen. So findet man in der Tat den Olivin häufig in Eruptivgesteinen teilweise resorbiert unter Bildung von Augit und Magnetit.

Schließlich kann eine feste Phase im Verlauf von Änderungen der Temperatur oder des Druckes auch Umwandlungen erleiden. Die Bedingungen zu kennen, unter denen diese erfolgen, ist immer dann wertvoll für den Mineralogen, wenn eine stattgehabte Umwandlung auf irgendwelche Art im Umwandlungsprodukt erkenntlich ist.

Hinsichtlich der Bildung von Mischkristallen aus Schmelzlösungen ist bereits Seite 345 bis 356 das Grundlegende mitgeteilt worden. Die Abhängigkeit der Zonenfolge von der Art der Schmelzdiagramme ist auch bei den einzelnen gesteinsbildenden isomorphen Mineralreihen erwähnt worden. Die fraktionierte Kristallisation ist selbstverständlich für den Verlauf der Kristallisationsdifferentiation von großer Bedeutung. Mannigfaltige Experimentaluntersuchungen über die Ausscheidungsfolge von Mineralien liegen in Arbeiten von *Vogt*, *Doelter* und den Forschern des Geophysikalischen Laboratoriums in Washington vor. Auf sie kann hier einzeln nicht eingegangen werden.

Abnehmende Temperatur verursacht in den Schmelzlösungen im allgemeinen zunehmende Polymerisation und erhöht die Viskosität. Rasches Abkühlen, wie bei den Ergußgesteinen, kann die Bildung neuer Kristallkeime und das Wachstum schon gebildeter infolge starker Viskositätsvermehrung (geringe molekulare Beweglichkeit) unterbinden und führt zu glasiger Erstarrung (siehe Seite 432).

Über die häufig wahrzunehmende Veränderung der Eruptivgesteinsmineralien muß im Kapitel über Pseudomorphosen nachgelesen werden.

Durch besondere Differentiationsprozesse können sich in Magmen Erze anreichern und Veranlassung zu liquidmagmatischen Erzlagerstätten geben. Diese finden sich dann in Form von kleinen oder größeren schlierenartigen Gebilden in den silikatmagmatischen Gesteinen (Fig. 530). An perioditische Magmen sind die Chromitlagerstätten gebunden. Chromit und chromhaltiger Spinell (Picotit) sind die Hauptmineralien, untergeordnet sind sie von chromhaltigen Diopsiden, Bronziten, Glimmern, Granaten (Uwarowit) begleitet. Daneben kommen in den schlierenartigen Mineralasssoziationen alle Mineralien der peridotitischen Gesteine vor, wie Olivin, Enstatit, Bronzit, Diallag. Sind die Peridotite in Serpentin umgewandelt, so sind Serpentin, Magnesit, Dolomit, Talk, Chlorit, Asbest, Brucit Begleitmineralien. Der Nickel-

gehalt tritt dann als Nickelsmaragd (wasserhaltiges basisches Nickelkarbonat) auf.

Bekannte Lagerstätten dieser Art findet man im nördlichen Norwegen bei und auf der Insel Hestmandö. Dort sind nach *Vogt* innerhalb eines ca. 70 km langen und ca. 40 km breiten Gebietes nicht weniger als 100 kleine Lakkolithen von Peridotit vorhanden, in deren zentralen Partien sich hauptsächlich Schlieren und Schlierengänge von Chromit vorfinden. Auch in der Gegend von Röros (Norwegen) sind Chromitlagerstätten. In Kleinasien findet man an der Südwestküste von Anatolien (Makri) und südwestlich vom Olymp (Daghardi) wirtschaftlich bedeutsame Lagerstätten. Auch in Serbien (Kopaonik), Bosnien, im Banat, in Griechenland (Burdaly in Thessalien, Gegend von Saloniki, und auf Skyros), in Steiermark (Kraubat) wird Chromit derartiger Herkunft auf Chrom abgebaut. Von geringer Bedeutung sind kleinere Vorkommnisse in Schlesien. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika (Californien, N. Carolina, Pennsylvanien), in Canada, in Neuseeland, Neukaledonien, Rhodesien und Ostindien (Tipatur [Maissur] und in Baludschistan) usw. sind Mineralparagenesen von gleicher Entstehung

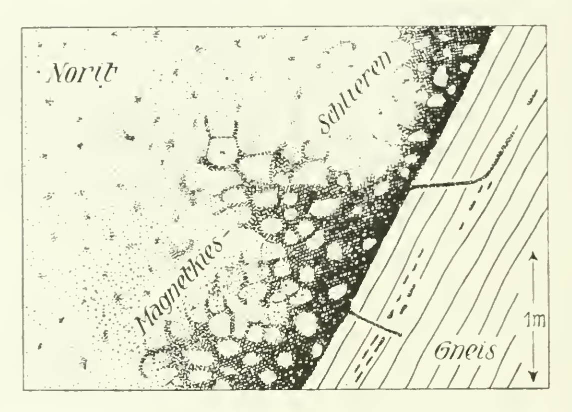


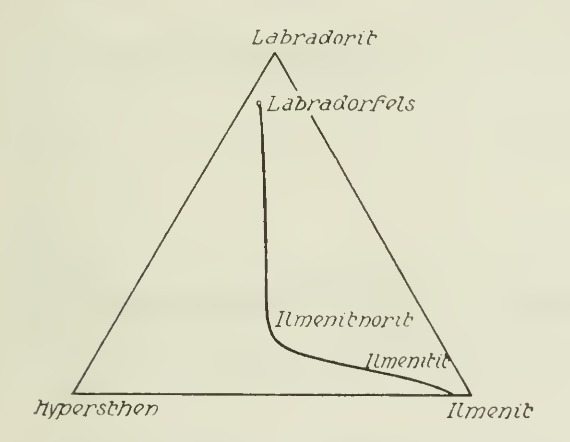
Fig. 530. Liquidmagmatische Erzlagerstätten. Profil der Meinkjär-Grube, Norwegen (nach *J. H. L. Vogt*).

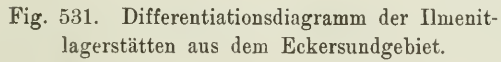
vorhanden. Die schönsten grünen Chromgranatkristalle (Uwarowit), vergesellschaftet mit Chromit, stammen aus dem Ural (Bissersk und Kyschtim).

In Syeniten, Nephelinsyeniten, besonders aber in Gabbro und Labradorfelsen, findet man nicht selten liquidmagmatische Erzlager von titanhaltigem Magnetit und Ilmenit. Auch in Basalten sind lokal kleine Erzmengen dieser Art konzentriert. Von den Muttergesteinen sind manchmal alle Übergänge bis zum reinen Erzkörper vorhanden. So zeigt beispielsweise Fig. 531, wie nach *J. H. L. Vogt* im Gebiet von Ekersund-Soggendal (Norwegen) Labradorfels (bestehend aus vorwiegendem Labrador mit etwas Hypersthen und Ilmenit) über Ilmenitnorit in fast reinen Ilmenitfels übergeht. Die Kurve gibt den Differentiationsverlauf an. Titanmagnetit ist meistens von Pyroxen und Spinell begleitet. Ilmenitkriställchen sitzen nicht selten auf den Oktaederflächen der Magnetite. Oft sind in Gabbros Titaneisenerzausscheidungen mit Olivinkonzentrationen assoziiert, die zu reinen Olivinfelsen führen (Taberg).

Norwegen und Schweden sind reich an derartigen Erzlagerstätten. In dem norwegischen Ekersund-Soggendal-Gebiet treten auch Ilmenititgänge in Labradorfelsen auf, wie das Profil Fig. 532 (nach *Vogt*) zeigt.

Die Erze in Gabbro von Rödsand enthalten etwas Korund. Das schwedische Titanmagnetit-Olivinit-Erzlager von Taberg in Småland ist eine Ausscheidung aus Olivingabbro. In der Nähe von Routivare in Nordschweden sind spinellführende Titanmagnetitlagerstätten. In alkalischen Gesteinen finden sich auf Alnö apatitführende Eisenerze. Ähnliche Genese besitzen die Jacupirangit genannten magnetitreichen Gesteine von Jacupirango und Ipanema in Brasilien (Provinz São Paulo). In den amerikanischen Provinzen anorthositischer Differentiationen (Canada und Adirondacks von New-York) werden Titaneisenerze (meist Ilmenit) ebenfalls in großen Mengen gewonnen. Magnetit neben Apatit tritt in Augitsyeniten auf. Titanarmer oder -freier Magnetit hat sich in streifenförmigen Lagern im Granit von Lyngrot und Solberg (südliches Norwegen) ausgeschieden. Zirkon und Apatit begleiten das Erz und lassen vermuten, daß pneumatolytische Agentien schon wirksam waren. Quarzreich und Hornblende führend




Fig. 531. Differentiationsdiagramm der Ilmenitlagerstätten aus dem Eckersundgebiet.

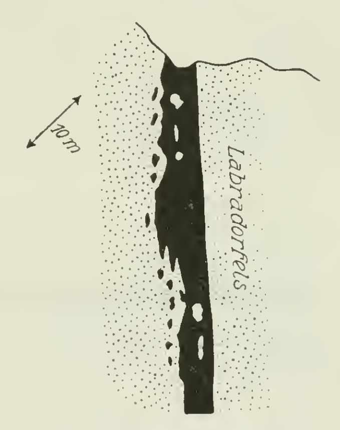


Fig. 532. Schlierenförmiger Gang von Ilmenitit in Labradorfels. Blaafjeld bei Soggendal (nach *J. H. L. Vogt*).

sind die Magnetitlager von Björnevand, Sydvaranger (nördliches Norwegen) und den Lofoten, ebenfalls in gepreßtem Granit.

Ein besonderer Typus, der vielleicht besser zu den perimagmatischen Lagerstätten gestellt würde, liegt in den großen Magnetitlagerstätten von Kiruna und Gellivare in Schweden vor. Es haben hier nach *P. Geyer* selbständige Intrusionen einer aus dem Magma differenzierten, wohl sehr wasserhaltigen Schmelze zwischen die Grenze eines Syenitporphyres und eines Quarzporphyres stattgefunden. Die Intrusion entspricht einem Nachschub hinsichtlich der Porphyrbildungen. Es entstanden so gewaltige, deckenförmig sich ausbreitende Erzmassen. Fig. 533 zeigt schematisch den Zusammenhang zwischen den Mineralassoziationen vor später einsetzenden Verwerfungen. Die Erzintrusion ist von pneumatolytischen-hydrothermalen Prozessen begleitet; derartige

Vorgänge folgten auch nach und führten zur Bildung von Quarz, Hämatit, Sericit, Calcit, Apatit, seltener Baryt, Orthit, Turmalin und Fluorit.

Rutilreiche Gänge (Rutil in Gesellschaft mit Feldspat, Quarz) finden sich in Graniten, z. B. Kragerö (Norwegen) und Roseland (Nelson Co., Virginia). Sie sind z. T. ebenfalls bereits mehr pneumatolytischer Entstehung. An Zirkon sind manche Natronsyenite reich (z. B. Südostküste von Norwegen, Miask, sogenannte Zirkonsyenite. Auch im Basalt des Siebengebirges kommen große Zirkonkristalle vor. In Minas Geraes, Brasilien, sind in zersetzten Syenitböden sehr ZrO_2-reiche Kristalle mit wechselndem SiO_2-Gehalt gefunden worden. Reines

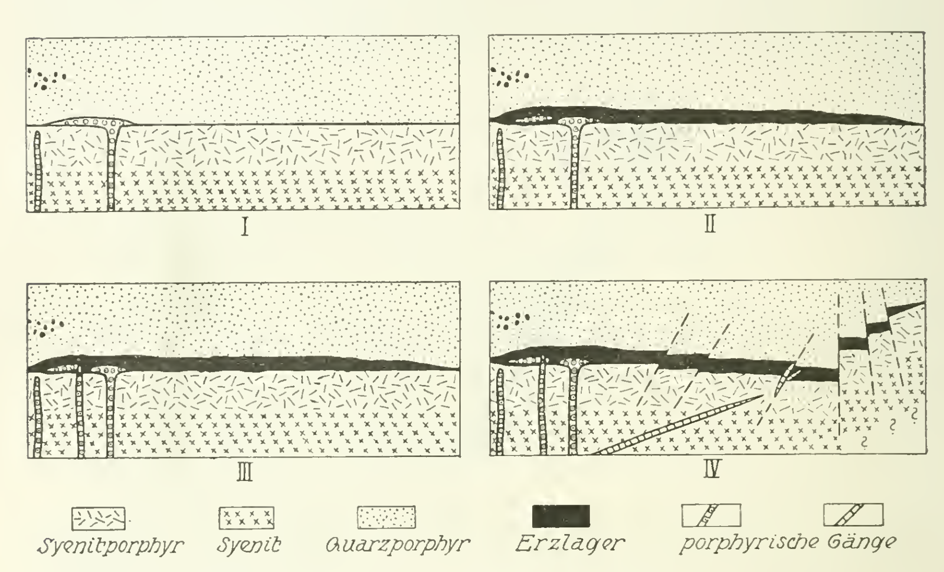


Fig. 533. Entstehung der eisenoxydischen Erzlagerstätten von Kiirunavaara (nach *P. Geijer*).

ZrO_2 (monokliner Baddeleyit) stammt aus Pyroxenitgesteinen von Jacupirango (Brasilien).

Die sulfidischen liquidmagmatischen Erzlagerstätten lassen die experimentell gestützte Deutung zu, daß vor der Kristallisation Entmischungen in sulfidische und silikatreiche Teillösungen stattgefunden haben. Ist schon nickelhaltiger Magnetkies als akzessorischer Bestandteil in gabbroiden Gesteinen nicht selten, so kann er darin auch größere schlierenartige bis lagerförmige Lagerstätten bilden.

Das bekannteste Vorkommnis liegt bei Sudbury in Canada. Die Erze sind besonders an der Peripherie eines synklinal eingesenkten, etwas quarzführenden Noritlakkolithen angereichert. Dem Magnetkies ist im frischen Zustand Pentlandit (Fe, Ni)S beigemengt. An Nickelerzen finden sich noch Polydymit (Ni_3FeS_5) und Millerit NiS, letzterer wohl als sekundäres Produkt. Kupferkies und Pyrit sind fast stets vorhanden,

Magnetit und Titanmagnetit nicht selten. Als Produkte nachträglicher Umwandlung treten fast alle Mineralien der Pyrit-Markasitreihe auf. Der Platingehalt dokumentiert sich in dem Mineral Sperrylith ($PtAs_2$). Ein kleiner Gehalt an Gold und Silber geht aus den Erzanalysen hervor. Kleinere ähnliche Lagerstätten sind weitverbreitet, sie finden sich z. B. vielerorts in Norwegen (z. B. Ertelifeld) und Schweden (z. B. Klefva), auf der Gap Mine in Pennsylvanien, bei Varallo am Südosthang des Monte Rosa, bei St. Blasien im Schwarzwald. An der sächsisch-böhmischen Grenze in der Nähe von Sohland treten derartige Erze in Begleitung von Gängen auf, in denen Spinell, Sillimanit, Korund und andere Mineralien lokal auskristallisierten.

Aus dem Serpentin von Los Jarales in Spanien ist die Paragenese Nickelin (NiAs) — Chromit bekannt.

Nach *Schenk* und *Stutzer* wären auch die Kupferkies- und Buntkupfererzlagerstätten von O'okieps in Klein-Namaland (Kapkolonie) liquidmagmatischen Ursprungs. Neben Kupfererzen sind dort Magnetkies und Molybdänit in basischen Eruptivgesteinen vorhanden. Auch Colorado besitzt gangförmige magmatische Buntkupferlagerstätten.

Die in Gabbrogebieten selbständig auftretenden Sulfidlager, die sogenannten Fahlbänder, werden von *Vogt* als intrusive liquidmagmatische Lagerstätten angesehen. Die sulfidischen Differentiationslösungen sind nach ihm als aus dem Magma abgewandert zu betrachten. Sie wurden in den zugleich tektonisch beanspruchten Gebieten aufgepreßt und folgten nicht selten Rutschzonen oder Schichtgrenzen. Es handelt sich darnach um kleine Teilintrusionen magmatischer Differentiationslösungen, die jedoch manchmal bereits den Charakter heißer wässeriger Lösungen besaßen. Pyrit ist das wichtigste Erz, Kupferkies fehlt nie völlig. Arsenkies und Magnetkies treten hin und wieder auf. Quarz, Hornblende, Biotit oder Granat, Augit, Feldspat, Disthen, Turmalin, Cordierit begleiten die Erzlager.

Norwegen (z. B. Sulitjelma, Trondhjemgebiet mit Röros, Söndhordland) ist reich an derartigen Bildungen. In der Gegend von Sulitjelma (z. B. Mug-Grube) sind Magnetkies und Kupferkies Hauptmineralien. Berühmt sind die Kiesvorkommnisse der alten Kupfergruben von Fahlun in Dalarne (Schweden). Im quarzreichen Gneis liegen größere lakkolithische Massen von Pyrit und Kupferkies. Die Gesteine enthalten Cordierit (Fahlunit), Glimmer, Hornblende, Andalusit usw. Chlorit, Talk, Strahlstein sind ebenfalls mit Erz vergesellschaftet. Ein Teil der Erze ist goldreich. Gediegen Gold, selenreicher Galenobismutit kommen neben Pyrit, Magnetkies und Kupferkies vor.

Die Kiesvorkommnisse des Rio Tinto- und Huelva-Gebietes auf der iberischen Halbinsel liegen meist linsenförmig in Schiefern. Die Genese der neben Pyrit und Kupferkies oft auch Bleiglanz, Zinkblende und Quarz führenden Erzmassen ist noch nicht sichergestellt. Aus Frankreich sind die ähnlichen, großen Kieslager von Sain Bel und Chessy bekannt. In der Gegend von Chessy finden sich daneben auch Gänge von Kupferschwärze, Malachit, Kupferlasur (Azurit); auch der jüngere Keupersandstein ist von sekundären Kupfererzen imprägniert.

In Verbindung mit basischen Eruptivgesteinen treten pyritreiche Fahlbänder bei Schmöllnitz (dem früheren Komitat von Zips und Gömör) auf.

Einer stark dynamisch beeinflußten Zone von über dem Granit von Eibenstock (im sächsischen Erzgebirge) liegenden Schiefern gehören die Kieslager von Klingental und Graslitz an. Die Erze bestehen nach *Gäbert* hauptsächlich aus Magnetkies, Pyrit, Kupferkies, Arsenkies. Die Lagerstätte ist wohl eher zu den perimagmatischen zu rechnen, die Lösungen waren allem Anschein nach ziemlich wasserreich.

Eine interessante und mineralreiche Lagerstätte ist die vom Silberberg bei Bodenmais im bayerischen Wald. Die Erze wie Magnetkies, Pyrit, Kupferkies, Zinkblende und Bleiglanz kommen zum Teil in Paragenesen mit Quarz, grünlichem Kalifeldspat und Andesin, blauem Cordierit, Almandin, Hypersthen und Biotit vor. Ein Zinkspinell (Kreittonit) tritt ebenfalls auf. Der Bleiglanz ist silberhaltig. Die Silikate wie Andesin und Hypersthen sind oft in ringsum idiomorph ausgebildeten Kristallen vorhanden, nicht selten aber korrodiert. Lokal ist Zinnstein nachgewiesen worden, er zeigt, daß auch hier pneumatolytische Agentien bei der Bildung dieser Lagerstätte mitgewirkt haben. *Weinschenk* hat die Sukzession der Mineralien bestimmt, die Silikate sind erstausgeschiedene, der Kupferkies letztausgeschiedene Substanzen. Die Imprägnation mit Zinkspinell ist einem sekundären Akt zuzuschreiben. Alle diese Lagerstätten können ebensogut perimagmatisch genannt werden.

Die seltenen Ausscheidungen gediegener Metalle aus magmatischen Lösungen sind einigen Forschern zufolge bereits unter dem Einfluß der leichtflüchtigen Bestandteile entstanden. Es bildet (*Winkler*) CO mit Fe, Ni usw. leichtflüchtige Verbindungen wie $Fe(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_7$, $Ni(CO)_4$ usw. $Fe(CO)_5$ siedet beispielsweise bereits bei 103°. Durch Zersetzung dieser Verbindungen können gediegene Metalle ausgeschieden werden.

So findet man im Basalt von Ovifak auf der Diskoinsel bei Grönland Nickel, Kobalt und Kupfer enthaltendes, gediegenes Eisen, begleitet von Cohenit Fe_3C, Schreibersit $(Fe,Ni,Co)_3P$ Magnetkies, Spinell, Graphit und Anorthit. Ein Teil dieser Mineralparagenese ist auch typisch für Eisenmeteorite. Nickeleisen (Awaruit) ist in Peridotiten von Neuseeland ausgeschieden worden.

Platin mit Eisen, Osmium, Iridium, Palladium wurde im Ural in Serpentinen (serpentinisierte Olivinfelse) gefunden. Gewonnen wird es allerdings zumeist auf sekundärer Lagerstätte aus Sanden (Seifen) oder Erosionsrückständen (z. B. Nischni-Tagilsk).

Spärlich nur ist in mikroskopischen Dimensionen Gold und Kupfer als Ausscheidungsprodukt magmatischer Gesteine bekannt.

In Südafrika (Kapland, Oranjeflußkolonie und Transvaal) findet sich in einer eruptiven Tuffbreccie peridotitischer Gesteine (dem Kimberlit) Diamant. Das Muttergestein liegt in nach oben erweiterten schlotartigen Röhren oder Gängen. Es hat in den unteren Lagen eine blaue Farbe (blue ground), die durch Eisenoxydation in gelb übergeht (yellow ground). (Siehe Profil Fig. 534).

Der Kimberlit ist bald glimmerreich, bald glimmerarm. Serpentinisierter Olivin, Augit, (Hornblende), Glimmer, Pyrop, Titaneisen, Chromit, Spinell, Magnetit sind Hauptmineralien. Mikroskopisch sind auch Rutil, Turmalin, Graphit, Perowskit, Apatit nachgewiesen. Der Diamant zeigt oft schöne Kristallformen (gewölbte Rhombendodekaeder, Oktaeder, Hexakisoktaeder) und ist farblos bis gelbbraun. Er ist wahrscheinlich primäres magmatisches Ausscheidungsprodukt. Ähnlich ist die Vergesellschaftung von Diamant in Pike County, Arkansas. Schwarze unreine Diamanten heißen Carbonados. Infolge der hohen Lichtbrechung und des hohen Glanzes zählen die Diamanten zu den gesuchtesten Edelsteinen. Der künstliche Schliff ist ein Brillantschliff mit Fazetten in der Viererzahl. Das Oktaeder wird, wenn möglich, als Ausgangsform verwendet (siehe Fig. 535).

Fig. 534. Profil durch die „pipe“ der Kimberleygrube (nach *M. Bauer*).

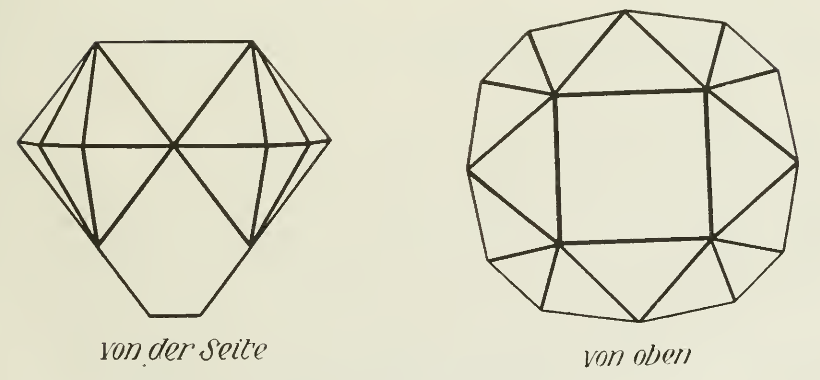


Fig. 535. Brillantschliff.

Eine besondere Bedeutung kommt den liquidmagmatisch gebildeten Mineralien Korund, Sillimanit, Andalusit, evtl. Disthen, Prismatin, Cordierit, Tongranat, Muskowit und z. T. dem Spinell zu. Diese an Tonerde reichen Mineralien sind für normale Eruptivgesteine durchaus nicht charakteristisch, ihre Bildung läßt sich fast stets auf Assimilationsprozesse oder pneumatolytische Prozesse zurückführen. Ein heißes, nach außen sich bewegendes Magma kann aus den Nebengesteinen oder daraus gelösten Blöcken Material assimilieren. Werden ursprüngliche Tonschiefergesteine durchbrochen, so kann das Magma lokal an Tonerde übersättigt werden und je nach seinem Gehalt an SiO_2: Korund, Spinell oder Alumosilikate auskristallisieren lassen. Durch Zersetzung von Al-Chloriden, -Fluoriden und wasserhaltigen Alumosilikaten können gleichfalls derartige Tonerdemineralien entstehen. Der in Graniten häufige Muskowit ist meist in nachpneumatolytischen Prozessen oder unter dem Einfluß von Assimilationen (z. B. Lausitzer Zweiglimmergranit) gebildet worden.

Wichtige primärmagmatische Korundlagerstätten gehören dem Nephelinsyenitgebiet der Provinz Ontario in Canada an. Der Korundgehalt ist hier im allgemeinen umso größer, je geringer der Nephelingehalt ist. Oft ist Korund nester- oder gangförmig konzentriert. In Verbindung mit Peridotiten und Duniten findet er sich von Tallapoosa in Alabama bis Trenton in New Jersey in Nordamerika. Hier ist er hauptsächlich an den Rand der peridotitischen Einlagerungen gebunden. Im Ural treten neben Korundsyeniten, Korundanorthositen häufig pegmatitische Bildungen auf.

Als Einschlüsse findet man Sapphire (Korund) in Augitandesiten von Montana (Nordamerika) und in Basalten (z. B. Siebengebirge, Deutschland; Anakie, Queensland).

II. Pneumatolytische und hydrothermale Bildungen

Mit der Bildung der liquidmagmatischen Mineralassoziationen hat die magmatische Tätigkeit ihren Abschluß noch lange nicht erreicht. Die besprochenen Bildungen werden begleitet und sind gefolgt von pneumatolytischen Prozessen. Wir haben bis jetzt die in den Magmen vorhandenen leichtflüchtigen Bestandteile wenig berücksichtigt. Sie verringern zunächst den Viskositätsgrad der Schmelzlösungen und bilden mit den anderen Lösungskomponenten Additionsverbindungen, die häufig leichtbewegliche komplexe Ionen abspalten. All das ermöglicht erst die Differentiationsprozesse. Außerdem erniedrigen sie die Temperatur des Kristallisationsbeginnes und verleihen den Magmen eine hohe Dampfspannung, die mit steigender Konzentration an leichtflüchtigen Bestandteilen wächst. Da nun die erstausgeschiedenen Eruptivgesteinsmineralien eines Magmaherdes oft ganz frei von leichtflüchtigen Stoffen sind, reichern diese sich mit der Kristallisation in der Restlösung immer mehr an. Es ist nun zwischen plutonischen und vulkanischen Bedingungen scharf zu unterscheiden, denn sobald die Innenspannung (der

Dampfdruck) eine Rolle spielt, wird der äußere Druck ein wesentlicher, die Erscheinungen bedingender Faktor. An Hand einfacher, binärer Diagramme sollen einige wichtige Erscheinungen besprochen werden. Experimentelle Untersuchungen *(Smits, Niggli)* haben die nötigen Grundlagen geliefert.

Unter genügend hohem Druck gehen auch die leichtflüchtigen Bestandteile nicht in Dampfform über. Kommen als Einzelphasen weder Verbindungen noch Mischkristalle vor, so ist in prinzipieller Hinsicht das Diagramm dem der Fig. 473 auf Seite 346 analog. Nur, daß jetzt die Ausscheidung sich auf ein sehr großes Temperaturintervall verteilt, liegt doch beispielsweise der Schmelzpunkt von Silikaten meist über 1000°, der von H_2O bei 0°.

Fig. 536 mag den Typus eines derartigen Systemes unter hohem Druck darstellen. X_1 wäre die Zusammensetzung einer wenige Prozente leichtflüchtiger Substanz (beispielsweise H_2O) enthaltenden (magmatischen) Schmelzlösung. Die Kristallisation des schwerflüchtigen Bestandteiles B beginnt bei einer tieferen Temperatur, als es die Schmelztemperatur von reinem B ist. Beim Abkühlen scheidet sich immer mehr [B] aus, bis bei 600° oder noch früher weitaus die Hauptmasse der ursprünglichen Lösung als [B] kristallisiert ist. (Die Sättigungskurve ist jetzt schon nahe der A-Koordinatenachse.) Die Eruptivgesteinsbildung ist abgeschlossen. Die zurückbleibende Restlösung ist unter diesen Umständen sehr A-reich (reich an H_2O, H_2S, HCl, HF oder anderen leichtflüchtigen Substanzen). Bei weiterer Abkühlung kristallisiert wieder [B] aus. Es kann aber, wenn die Sättigungskurve zum Teil rückläufig ist (wie in der Fig. 536 zwischen v und w) vorübergehend ein Teil von [B] wieder resorbiert werden. Ein Ende würde in E erreicht, einer sehr tief gelegenen Temperatur, die bei H_2O beispielsweise unter 0° liegt.

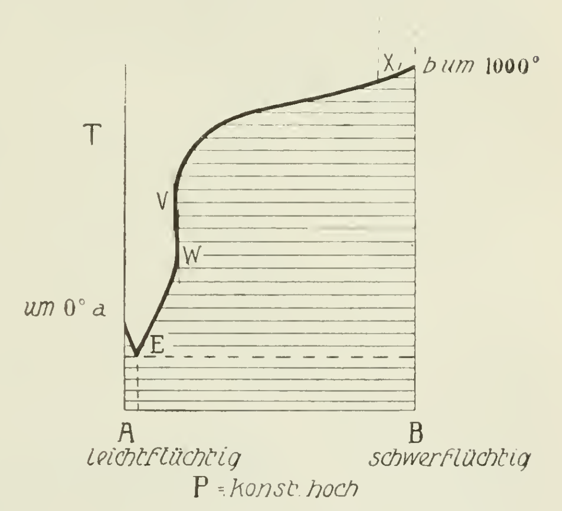


Fig. 536. Schmelzdiagramm schwer- und leichtflüchtiger Komponenten unter hohem Druck.

Im allgemeinen nimmt die Viskosität einer Lösung mit sinkender Temperatur zu. Die an [B] gesättigten Lösungen aber werden durch die Kristallisation immer reicher an dem leichtflüchtigen Bestandteil, der für sich allein im Gaszustand vorkommen würde. Diese Konzentrationsänderung arbeitet somit zunächst dem Temperatureinfluß entgegen, so daß weniger viskose Lösungen entstehen, von einem zwischen komprimiertem Gas und Flüssigkeit liegenden Zustand (fluid). Erst etwa von v ab nimmt mit sinkender Temperatur die Viskosität wieder zu und wird die wässeriger, erhitzter (hydrothermaler) Lösungen. Indem im Magma der Gehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen zunimmt, erhöht sich auch die Innenspannung der Lösungen. Besitzen reines B bei 1000° und H_2O bei 0° geringe Dampfdrucke, so sind doch bei zwischengelegenen Temperaturen die der realisierbaren gesättigten Lösungen hoch.

Wenn wir in einem P-T-Diagramm die Dampfdrucke der an [B] gesättigten Lösungen auftragen, so erhalten wir eine Kurve wie EB in Fig. 537. Bei mittleren Temperaturen koexistierende Lösungen (reich an A, und doch relativ hohe Temperatur besitzend) zeigen ein Dampfdruckmaximum, eine größte Innenspannung[1]). Um die leichtflüchtigen Bestandteile darin in Lösung zu behalten, braucht es einen höheren Druck als in B-reichen Schmelzen oder in A-reichen wässerigen Lösungen niederer Temperatur. Der Druck kann Hunderte von Atmosphären betragen. Ist der äußere Druck kleiner als der Maximaldampfdruck der gesättigten Lösungen, beispielsweise gleich p' in Fig. 537, so wird er im ersten Stadium des Abkühlens und Auskristallisierens noch genügen können, die leichtflüchtigen Bestandteile in der Schmelze zurückzubehalten. Deren Dampfdruck wächst aber nun, bis er bei der Temperatur t_1 dem äußeren Druck gleich wird. Jetzt beginnt die Restlösung zu sieden. Die Dampfphase ist je nach dem Druck fast reines Gas A (kleiner Druck) oder eine Dampflösung von B in A (hoher Druck). Entweicht der Dampf nicht, so wird, da von der Temperatur t_2 an der Dampfdruck gesättigter Lösungen wieder kleiner als der äußere Druck ist, bei t_2 Kondensation eintreten unter Bildung einer hydrothermalen Lösung. Fig. 538 zeigt das T-X Diagramm für einen noch mittleren Druck.

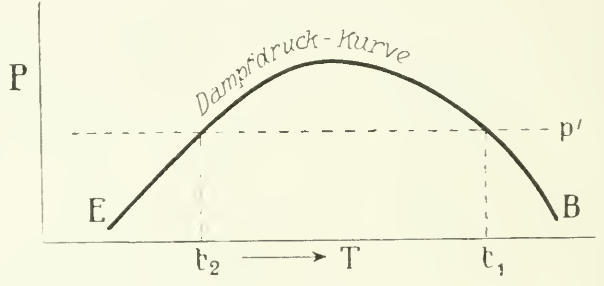


Fig. 537. Dampfdruck gesättigter Lösungen.

Handelt es sich wie bei den Magmen um sehr kompliziert zusammengesetzte Systeme, so wird an Stelle des einfachen Siedens eine auf ein größeres Temperaturintervall verteilte Destillation mit ständiger Änderung in der Zusammensetzung der destillierten Phase treten. Außerdem kann eine destillationsartige Verdampfung in die ja nicht völlig undurchlässigen Nebengesteine sowie längs Klüften usw. schon vor der Kristallisation stattfinden.

Diese Erörterungen erklären im Prinzip eine große Zahl von Erscheinungen des magmatischen Zyklus, Erscheinungen, die zur Bildung der verschiedenartigsten Mineralassoziationen Anlaß geben. Die Abgabe der leichtflüchtigen Stoffe in Form von Gasen und Dämpfen (den sogenannten Exhalationen) bei der vulkanischen Eruption entspricht dem Sieden magmatischer Lösungen, die plötzlich unter den geringen Druck von einer Atmosphäre gelangen.

Die leichtflüchtigen Stoffe bilden weiterhin mit schwerflüchtigen Verbindungen, wie Chloride, Fluoride, die ebenfalls leichtflüchtig sind,

---

[1]) Ist die kritische Temperatur des leichtflüchtigen Stoffes bedeutend tiefer als die Schmelztemperatur des schwerflüchtigen, so kann die Kurve in der Mitte unterbrochen sein, indem dort nur Lösungen vorkommen, die als Gas und Flüssigkeit gleichzeitig angesprochen werden können.

und die direkt oder nach Umsetzungen sich aus den Exhalationen als Sublimate niederschlagen können. Ein unter Gesteinsbedeckung, also unter Druck erstarrendes Magma, kann in die Nebengesteine die leichtflüchtigen Substanzen und ihre Verbindungen verdampfen bezw. abdestillieren lassen. Es entstehen so pneumatolytisch beeinflußte Kontaktgesteine und pneumatolytische Kontakterzlagerstätten (perimagmatische Bildungen). Die leichtflüchtigen Bestandteile reichern sich aber auch lokal in dem Magma an, ja die äußere Erstarrungskruste kann das Entweichen zeitweise vollständig unterbinden. Dann bilden sich im

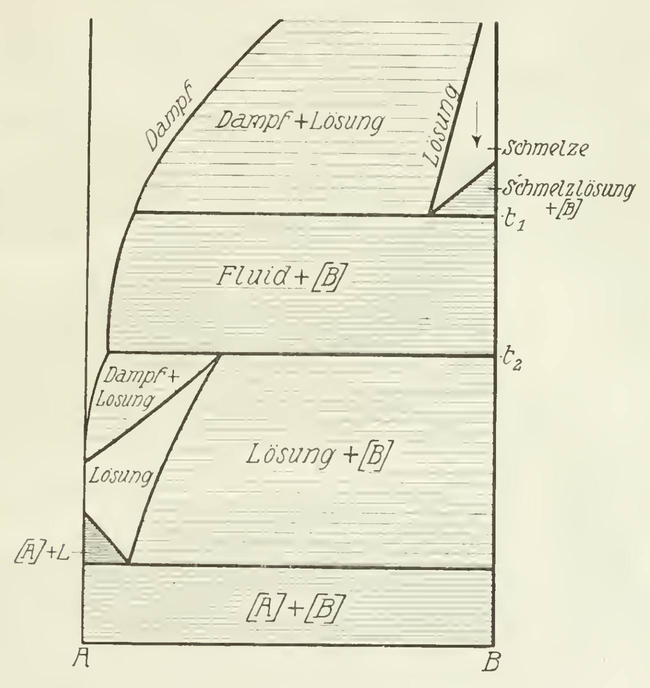


Fig. 538. T-X-Diagramm schwer- und leichtflüchtiger Komponenten für mittleren Druck.

Innern an leichtflüchtigen Stoffen immer reichere Restlösungen. In ihnen konzentrieren sich zudem alle jenen seltenen Stoffe, die in dem Mineralbestand der Hauptgesteine ihrer geringen Konzentration zufolge nicht eingegangen sind (seltene Erden usw.). Die Innenspannung derartiger Restlösungen kann im Verlauf der Hauptkristallisation des Magmaherdes so groß werden, daß die äußere Hülle zersprengt wird und die an pneumatolytischen Agentien reichen Lösungen nach außen intrudieren. So entstehen die meisten Pegmatite mit ihrem Reichtum an relativ seltenen Mineralien. Die zurückgebliebenen Teile, die immer mehr den Charakter vorwiegend wässeriger Lösungen erhalten, wirken

extrahierend auf in der Tiefe noch vorhandene Magmen oder schon gebildete Gesteine. Es steigen längs Klüften, Fugen und Schicht-

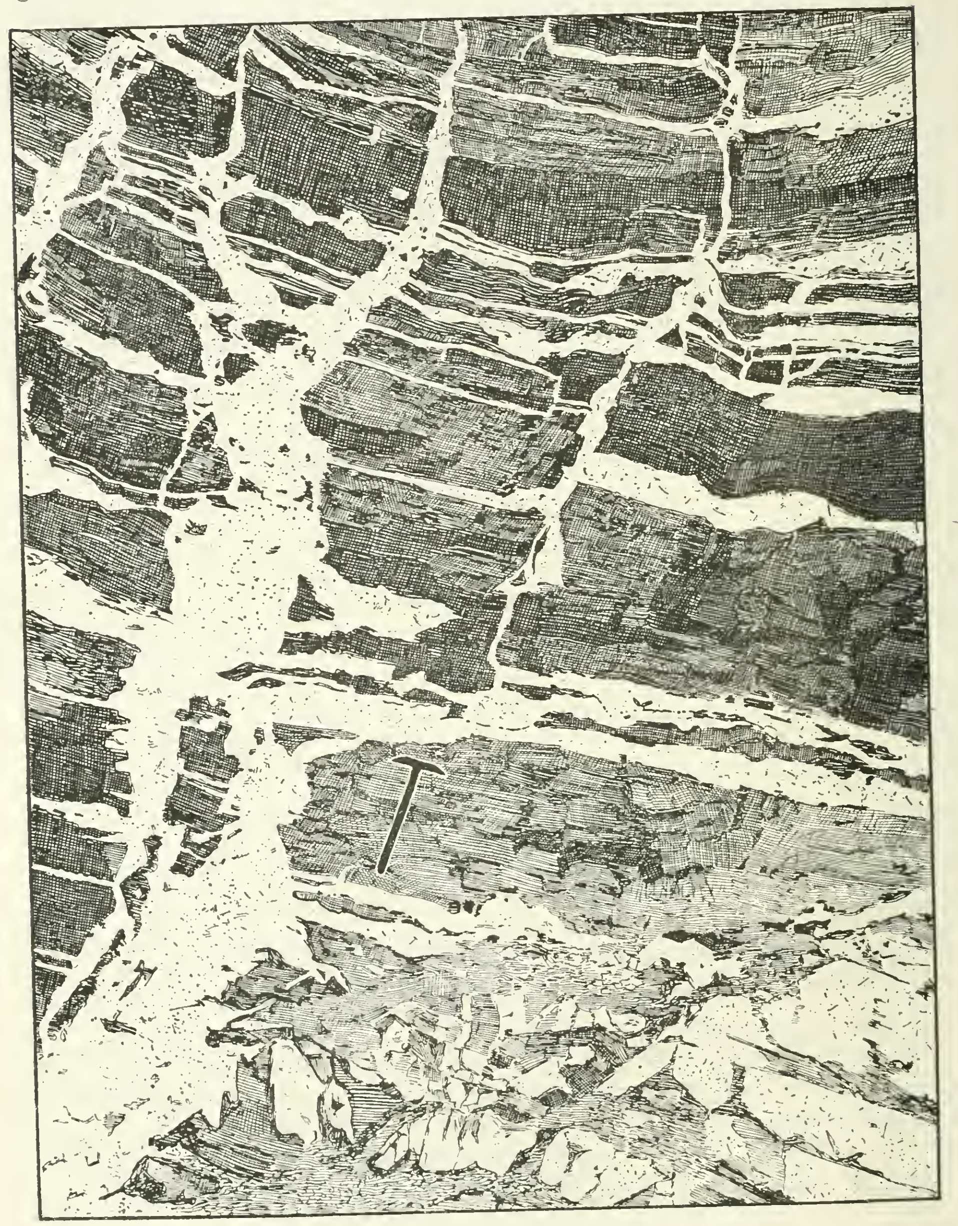


Fig. 539. Injektion von einem Pegmatitgange aus.
(Siehe auch: *Niggli:* Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma. Leipzig 1920.)

grenzen heiße wässerige Lösungen empor, neue, stark variable Mineralabsätze erzeugend. Unter ganz hohen Drucken und in Begleitung

tektonischer Vorgänge können anderseits sehr silikatreiche und doch leichtbewegliche Lösungen in die Nebengesteine eingepreßt, injiziert werden. Sie erzeugen sogenannte Mischgesteine oder Injektionsgesteine (Fig. 539).

Der Gehalt an leichtflüchtigen Bestandteilen ist wie der anderer Komponenten von den Differentiationsvorgängen in den Magmen abhängig. Besonders reich daran scheinen granitische und alkalisyenitische Magmen zu sein. Die Art der Stoffe variiert ebenfalls mit der Zusammensetzung des Muttermagmas und weist außerdem oft regionale und provinziale Sonderheiten auf.

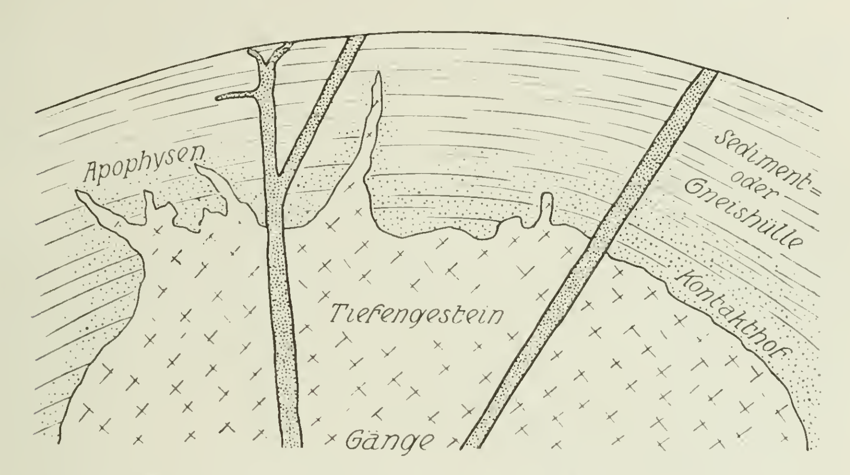


Fig. 540. Apophysen und Gänge mit Tiefengestein und Kontakthof.

α. Plutonische Mineralassoziationen

(intramagmatisch, pneumatolytisch bis hydrothermal)

Magmatische Lösungen, die an leichtflüchtigen Stoffen, sogenannten Mineralisatoren, reich sind, heißen pegmatitische Lösungen. Aus ihnen gebildete gesteinsartige Mineralassoziationen werden Pegmatite genannt. Sie zeigen im allgemeinen noch den regionalen Charakter der übrigen magmatischen Gesteine der Provinz, die Silikate sind Hauptmineralien. Die pegmatitischen Lösungen sind in überwiegender Mehrzahl echte Rückstandslösungen, entstanden bei fortschreitender Kristallisation im Magmaherd. Sie sind, wie *Naumann* treffend sagte, Nachgeburten der Haupteruptivgesteinsbildung. Infolge der inneren Spannung suchten die Lösungen längs Linien geringsten Widerstandes zu entweichen, sie durchbrachen auch etwa die schon erstarrten Randpartien kreuz und quer. Das Auftreten ist daher das von durchsetzenden Gängen oder von Apophysen, die von einem Hauptherd ausgehen (siehe Fig. 540). Im letzten Fall hat durch Verdampfung eine ständige Nachfuhr leichtflüchtiger Stoffe nach außen stattgefunden. So können dann auch grobkörnige pneumatolytische Randpartien, sogenannte „Stock-

scheider" auftreten. Die Druckverminderung bedingt bei der selbständigen Intrusion ein plötzliches Auskristallisieren der Mineralien. Infolge des Reichtums an leichtflüchtigen Stoffen erfolgen aber die letzten Kristallisationen erst bei relativ niedriger Temperatur aus hydrothermalen Lösungen. Man kann etwa drei Phasen der Mineralbildung erkennen: eine erste, der liquidmagmatischen ähnliche, eine zweite, bei der die leichtflüchtigen Stoffe schon ganz besondere Verbindungstypen erzeugen, die dominieren, eine dritte von hydrothermalem Charakter.

Die Mineralisatoren gestatten den Mineralien, sich in oft sehr großen Kristallen zu bilden. Weil es sich um Rückstandslösungen handelt, sind viele sonst nur in geringen Mengen vorkommenden Stoffe so konzentriert, daß sie zur Bildung besonderer Mineralien Anlaß geben. So werden die Pegmatite zu Fundgruben schöner und seltener Kristalle. Sie begleiten granitische, alkalisyenitische und syenitische Gesteine fast ständig. Die Hauptmineralien, die sie in diesem Falle enthalten, sind Feldspat und Quarz oder Feldspat und Nephelin. Im Hauptmineralbestand gleichen sie also grobkörnigen, sauren Graniten (Apliten) oder leukokraten Syeniten. Nach den meist nur untergeordnet darin vorkommenden, aber doch charakteristischen Mineralien kann man folgende, z. T. ineinander übergehende Haupttypen unterscheiden:

1. Gewöhnliche Glimmerpegmatite,
2. Granatpegmatite,
3. Tonerdepegmatite (Korund-Andalusit-Dumortieritpegmatite),
4. Niobat-Tantalatpegmatite (Columbitpegmatite, Euxenitpegmatite),
5. Zirkonat-Titanatpegmatite (Melinophan- und Leukophanpegmatite),
6. Bor-Fluorpegmatite (Turmalinpegmatite),
7. Fluor-Borpegmatite (Topas-Turmalinpegmatite),
8. Fluor-Wolframpegmatite (Pegmatite der Zinnsteinparagenese ohne Li),
9. Li-Fluor-Wolframpegmatite (Pegmatite der Zinnsteinparagenese mit Li) (Lithionglimmerpegmatite, Spodumenpegmatite, Amblygonitpegmatite),
10. Mangan- und Fluormanganpegmatite (Triplit- und Triphylinpegmatite),
11. Na-Li-Al-Pegmatite (Kryolithpegmatite),
12. Karbonatpegmatite (Parisitpegmatite),
13. Graphitpegmatite,
14. Cu-As-Pegmatite (Erzpegmatite).

Der gewöhnliche Glimmerpegmatittypus ist der in pazifischen Granitmassiven verbreitetste. Muskowite treten hier in oft großen Blättern auf, Biotit ist nicht selten leistenförmig entwickelt. Turmalin und Orthit sind akzessorisch vorhanden. Alkalifeldspäte und Quarz sind Hauptgemengteile.

Bekannt sind die Pegmatitgänge von Bengalen mit ihren großen Glimmertafeln, die u. a. Einschlüsse von Granat, Turmalin und Quarz besitzen.

Auch der gewöhnliche Granatpegmatittypus ist weit verbreitet. Oft ist der Granat ein Mangangranat, sogenannter Spessartin (z. B. Aschaffenburg im Spessart, wo auch große Apatite und Glimmer neben Feldspat vorkommen).

Von Villeneuve in Canada ist Spessartin in Paragenese mit Quarz, Orthoklas, Muskowit, Turmalin, Alvit (= Zirkon mit seltenen Erden) bekannt. Sehr häufig sind Granatpegmatite in den südöstlichen atlantischen Staaten von Nordamerika. Magnetit und Turmalin sind mit Granat assoziiert.

Die charakteristischen Mineralien der Tonerde-Pegmatite sind: Korund, Sillimanit, Disthen oder Andalusit, Cordierit, Grandidierit (Fe, Mg, Ca, Na, K, H-haltiges Alumosilikat), Dumortierit (Al-Silikat), Chrysoberyll, eventuell Spinell, Kornerupin.

Der edle blaue Korund (Sapphir) wird im Zanskar-Distrikt in Kaschmir (Indien) in Pegmatiten neben Euklas, Disthen, Granat, Lithionglimmer, Spodumen, Beryll und grünem Turmalin gefunden. In Paparapatti im Salem-Distrikt enthalten Pegmatite von Pyroxengranuliten Korund, Sillimanit und Spinell. Im allgemeinen sind die Korundpegmatite mit Nephelinsyeniten vergesellschaftet, so in der Provinz Ontario in Canada (Korund mit Biotit, Skapolith, Chrysoberyll, Spinell, Molybdänit, Erz) und im Ilmengebirge des Urals. Granitische Al-Pegmatite führen eher Al-Silikate. Grandidierit ist beispielsweise vom Fort Dauphin in Madagaskar (mit Almandin) bekannt, Dumortierit von Sondalo im Veltlin (mit Chrysoberyll, Brookit, Anatas), aus der Gegend der Stadt Lyon, von Harlem in New York, von Colorado. Oft ist er von Cordierit oder Korund begleitet. Bei Wolfshau in Schlesien findet sich eine typische pegmatische Assoziation dieser Art. Andalusitpegmatite sind nicht selten (Ishikava, Japan; bayrischer Wald; Breitenhain, Schlesien usw.).

Der Niobat-Tantalatpegmatittypus ist besonders für etwas alkalireiche Granitgebiete charakteristisch. Einige wichtigere in Pegmatiten vorkommende Tantal- und Niob-Verbindungen sind die folgenden: Columbit (Fe-Niobat); Mossit (Fe-Niobat-Tantalat); Tantalit (Fe-Tantalat-Niobat); Strüverit (TiO_2 mit Fe-Nb-Ta-Oxyden); Samarskit (Fe, Ca, Y-Niobat mit Uran); Euxenit, Polykras und Blomstrandin (Niobat, Titanat, Tantalat von Y, Er, Ca, La, Di, U, Th); Fergusonit (Y-Niobat); Mikrolith (Ca-Tantalat); Polymignit (Ce, Fe, Ca, Nb-Tantalat mit Zr, Ti); Pyrochlor (Verbindung von Ca, Ce, Na, H, U mit Nb, Ti); Plumboniobit (Pb-Niobat mit Fe, U, Ca, Gd, Sn, Y), ferner: Ampangabeït, Ånnerödit, Aeschynit, Betafit, Britholith, Dysanalyt, Endeiolith, Eukolit, Hjelmit, Loranskit, Wiikit, Steenstrupin, Tapiolith, Risörit, Yttrotantalit, Samieresit usw.

Xenotim (YPO_4), Monazit ⟨(Ce, La, Di) PO_4⟩, Gadolinit ($FeBe_2Y_2Si_2O_{10}$), Orthit (Cerepidot), Thorit ($ThSiO_4$), Alvit (Zirkon mit seltenen Erden), Yttriumtitanit sind häufige Begleitmineralien.

Die bekanntesten Vorkommnisse von Pegmatitgängen dieses Typus finden sich in den von *Brögger* und *Nordenskjöld* vorbildlich beschrie-

benen Granitgebieten Südnorwegens und Südschwedens (Frederikshaldsgranitgebiet, Risör-Arendal, Hitterö, Ytterby, Finbo, Broddbo usw.).

Die meisten seltenen Erden wurden in Mineralien dieser Pegmatite entdeckt. Besonders berühmt ist der Pegmatit von Ytterby. Hauptmineralien dieses Ganges sind Mikroklinmikroperthit, Quarz, Oligoklas, Biotit (Muskowit, Chlorit). Mangangranat, Apatit, Beryll, Pyrit, Molybdänit, Bergpech, Orthit sind ebenfalls vorhanden. Mit dem erstausgeschiedenen Biotit sind Fergusonit, Yttrotantalit, Gadolinit, Anderbergit, Xenotim, vergesellschaftet. Einer mehr hydrothermalen Phase gehören Fluorit, Cordierit, Magnetit, Titanmagnetit, Magnetkies, Bleiglanz, Kalkspat an.

Bei der Analyse des Gadolinites entdeckte

1796 *Gadolin* das Yttrium,
1842 *Mosander* das Terbium und Erbium,
1872 *Marignac* das Ytterbium und *Soret* das Holmium,
1879 *Nilson* das Scandium.

Samarium wurde von *de Boisbaudran* 1879 im Samarskit gefunden. Die Ceriterden haben bereits um 1800 *Hisinger, Berzelius* und *Klaproth* im Cerit nachgewiesen, *Mosander* schied daraus 1839 die Lanthanerde ab, Didym wurde 1841 hergestellt und 1888 von *Auer von Welsbach* in Neodym und Praseodym gespalten. Die Tonerde wurde aus Thorit 1823 von *Berzelius* dargestellt, die Tantalsäure 1802 von *Ekeberg*. Im gleichen südskandinavischen Pegmatitgebiet sind auch Turmalinpegmatite, Topas-Beryll-Pegmatite, Beryll-Spodumenpegmatite heimisch. In ähnlicher Vergesellschaftung finden sich die Pegmatite des Niobat-Tantalattypus in Madagaskar und in Nord-Carolina Nordamerika). Bei Baringer Hills (Llano County), Texas, sind in einem außerordentlich grobkörnigen Pegmatit von Quarz und Feldspat große Gadolinitkristalle mit Fergusonit, Orthit, Yttrialith, Uranpech (Nivenit), Yttrokrasit, Rowlandit (Y-Silikat), Mackintoshit (wasserhaltiges U-Th-Silikat), Cyrtolith (veränderter Zirkon), Tengerit (? Y-Carbonat), Thorogummit gefunden worden. Vereinzelt trifft man Gänge vom Niobattypus auch in Mitteleuropa (beispielsweise Schreiberhau in Schlesien).

Wie die Nb-Ta-Verbindungen für Granitpegmatite besonders charakteristisch sind, treten komplizierte Ti-Zr-Si-Verbindungen vorwiegend in Alkali-Syenitpegmatiten auf. Die bekanntesten Pegmatite des Zirkonat-Titanattypus sind die des Kristianiagebietes. Sehr eingehend hat sie *Brögger* beschrieben.

Die wichtigeren Mineralien des liquidmagmatischen Bildungsstadiums sind dort Mikroklinmikroperthit, Nephelin, Lepidomelan (Eisenbiotit) oder Aegirin oder Barkevikit, Magnetit. Dazu kommen: Apatit, Xenotim, Titanit, Pyrochlor, Zirkon, Thorit, Erze. Die Ti-Zr-Verbindungen sind darin noch besonders vertreten durch:

Rosenbuschit (fluorhaltige Ca, Na, Ti, Zr, Si-Verbindung), Låvenit (fluorhaltige Ca, Na, H, Mn, Fe, Si, Zr-Verbindung), Wöhlerit (fluorhaltige Verbindung von Ca, Nb, Zr, Si mit Na, H, Mg, Fe, Ti), Hjortdahlit (fluorhaltiges Ca, Na, Zr-Silikat), Mosandrit (Verbindung von Ca, Na, H, Ce, Y mit Si, Zr, Ti, ebenfalls fluorhaltig), Johnstrupit (ähnlich Mosandrit), Katapleït (wasserhaltiges Na-Ca-Zr-Silikat), Melanocerit und Karyocerit (Borsilikate und ? Phosphate mit Ce, La, Th, Y, Ca usw.), Tritomit (ähnliches Bor-(Fluor)-haltiges Silikat), Erdmannit (Ce-reicher Homilit?), Astrophyllit (oft fluorhaltiges Ti-Silikat von Na, K, H, Fe, Mn), Perowskit, Eukolit, Helvin, Yttergranat, Fluorit, Homilit (Fe-Ca-Borsilikat).

Dem pneumatolytischen Bildungsstadium (Absatz in Drusen der liquidmagmatisch gebildeten Gesteine) gehören besonders Bormineralien und sulfidische Erze an, z. B.:

Homilit, Turmalin, Cappelenit (Borsilikat mit seltenen Erden), Nordenskjöldin (enthält Ca, B, Sn), Hambergit (wasserhaltiges Be-Borat), Datolith (wasserhaltiges Ca-Borsilikat), Fluorit, Melinophan und Leukophan (Be-Ca-Na-Fluorsilikate), Sodalith, Helvin (Silikat- und Sulfiddoppelsalz), Albit, Aegirin, Zirkon, Molybdänit, Kupferkies, Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz. Gleichzeitig mit der Neubildung dieser Mineralien fanden Resorptionen und Zersetzungen früher gebildeter statt. Mosandrit und Låvenit ist oft unter Fluoritbildung zersetzt, Katapleït und Eukolit haben Zirkon abgeschieden, Nephelin ist in Sodalith umgewandelt.

Das dritte Stadium ist das der hydrothermalen Zeolithbildung. Analcim, Natrolith, Thomsonit, Desmin mit Apophyllit treten auf. Eudidymit (wasserhaltiges Na-Be-Silikat) begleitet die Zeolithe. Analcim ist oft auf Kosten des Nephelins entstanden, außerdem haben sich Nephelin in Hydronephelin, Sodalith und Cancrinit zum Teil in Natrolith umgewandelt. Zu allerletzt sind Karbonate (Parisit, Weibyeït) ausgeschieden worden. Ähnliche Pegmatitgänge wie im Kristianiagebiet sind aus dem Nephelinsyenit- und Sodalithsyenitgebiet von Julianehaab in Grönland bekannt. Eine Reihe neu entdeckter Mineralien stammt von dort. Viele, wie der Neptunit, Narsarsukit und Lorenzenit, sind sehr kieselsäurereich; dazu gehört auch der seltene Leifit $[Si_9O_{22}]^{Al_2}_{Na_2} \cdot 2\,NaF$ (hexag.). Neben Arfvedsonit, Aegirin, Aenigmatit, Feldspat, Nephelin, Sodalith, Steenstrupin (Silikat mit P_2O_5), Britholith (Silikat, Titanat usw. mit P_2O_5), Epistolit, Pyrochlor, Narsarsukit (fluorhaltiges Na-Fe-Titansilikat), Elpidit (rhombisches Na-H-Zirkonsilikat), Neptunit (Fe-Mn-Na-K-Titansilikat), Eudialyt (Cl-haltiges Zirkonsilikat von Na, Ca, Fe), Epididymit treten auch Endeiolith, Erikit (? Silikophosphat von Na, Ca, Ce, Di, La, Al, H), Leukosphenit (Ba, Na-Titanzirkonsilikat), Lorenzenit (Na-Zirkontitansilikat), Schizolith (wasserhaltiges Na-Ca-Mn-Silikat), Spodiophyllit (Al, Fe, Mg, Mn, Na, K-Silikat), Ussingit (Na-H-Al-Silikat), Fluorkarbonate und anderen Mineralien auf. Ähnlich sind die Paragenesen der Pegmatite des Nephelingebietes von Miask im Ural.

Sind Bor und Fluor oder beide in größeren Mengen ohne gleichzeitige erhebliche Anreicherung von seltenen Erden, Titan und Zirkon vorhanden, so entstehen die Typen 6 und 7, die wieder mehr an Granite gebunden sind. Sie sind sehr häufg. Das wichtigste Bormineral ist der Turmalin oder Schörl, ein Mineral von sehr wechselnder Zusammensetzung (siehe Seite 396). Weitere in Pegmatiten vorkommende Bormineralien sind, wenn auch seltener, außer den bereits früher genannten der Danburit und der Datolith (beides Ca-Borsilikate), Rhodizit (Borat mit K, Li), seltener Axinit. Sehr viele Pegmatitmineralien sind fluorhaltig, der Topas ist nur der einfachste Vertreter.

Die Schörlpegmatite sind weitverbreitet, sie enthalten nicht selten noch Beryll (z. B. Pisek in Böhmen) oder Granat und Danburit (Danbury, Connecticut und Bedford, New-York, Nordamerika) Mit zunehmendem Fluorgehalt nimmt häufig auch der Gehalt an Beryllium zu. Dann treten neben Topas noch Beryll und Phenakit auf, wie im Ural (Amazonitfeldspat, Quarz, Biotit, Albit, Beryll, Topas, Phenakit, Rutil) oder am Pikes Peak in Colorado.

Topasreich sind die Pegmatitgänge von Minas Geraes in Brasilien, wo das wasserhaltige Be-Al-Silikat Euklas den Be-Gehalt anzeigt. Fluoritreich sind die Aegirin-Riebeckitpegmatite von Quincy in Massachusetts (Nordamerika), die neben Anatas Zirkon, Ilmenit auch Fluorkarbonate führen.

Mineralreicher sind die fluoritreichen Pegmatitgänge des 8. und 9. Typus. Li-arm sind sie in einzelnen Teilen von Südschweden und

im westlichen Teile von Oxford-County in Maine (Nordamerika), Li-reich in fast allen Zinnsteingebieten, auf Elba, im sächsischen Erzgebirge, in Connecticut und dem Hauptteil von Maine (Nordamerika), bei Jekaterinburg im Ural, in der Gegend von Antsirabé in Madagaskar usw.

Die meisten Edelturmaline und Edeltopase werden in Drusen derartiger Pegmatite gefunden. Die Mineralien sind durchaus ähnlich denen der sogenannten Zinnsteinparagenese, die wir später kennen lernen werden. Zinnstein, Wolframit und Arsenkies sind nicht selten vereinzelt darin gefunden worden. Direkte Übergänge zu Zinnerzgängen sind unter anderem aus dem Gebiet des Buschveldgranites von Südafrika bekannt.

Von den Li-Mineralien herrschen vor die Li-Glimmer: Lepidolith, Lithionit, Irvingtit; Li-haltiger Turmalin und Beryll; Amblygonit (fluorhaltiges Li-Al-Phosphat); Petalit (Li-Al-Silikat); Spodumen (Li-Al-Silikat); Bityit (Ca-Ba-Li-Al-Silikat, wasserhaltig); Rhodizit.

Auf Elba sind die Pegmatitmineralien dieses Typus, der Häufigkeit nach geordnet: Quarz, Orthoklas, Albit, Lepidolith, Turmalin, Beryll, Granat, Zinnstein, Pollux, Apatit.

Amblygonitreich sind die Gänge von Caceres (iberische Halbinsel) und von Montebras (Frankreich). Die Pegmatitgänge vom Hradisko Berg bei Rozna in Mähren führen Lepidolith, Orthoklas, Quarz, Li-Turmalin, Topas, Apatit, Wolframit, Zinnstein.

Triphylin (Fe-Mn-Li-Phosphat) wurde beispielsweise in quarzreichen Nestern der Pegmatite vom Rabenstein im Bayrischen Wald neben Columbit gefunden. Auch die durch Rubellit ausgezeichneten Li-reichen Pegmatite von Californien enthalten neben Amblygonit, Lithionit, Spodumen dieses Phosphat. Wismut tritt nicht gerade selten auf. Der grüne Spodumen (Hiddenit) findet sich in Drusen von Pegmatiten der Gegend von Hidden und Stony Point in Alexander County zusammen mit Beryll, Quarz, Granat, Rutil usw. Der Kunzit (Spodumen von dunkellila-hellvioletter Farbe) stammt vom Riverside County, Südcalifornien. Besonders berühmt sind die Pegmatitgänge von Branchville in Connecticut, von Antsirabé in Madagaskar, von Mount Mica und Mount Apatit in Maine. Bei Branchville ist der Spodumen zum Teil in Eukryptit $[SiO_4]^{Al}_{Li}$ umgewandelt. In großer Menge tritt Spodumen auch in Pegmatiten des Zinnsteingebietes der Black Hills (Dakota) auf[1].

Ein weiterer Typus von Pegmatitgängen ist durch das Vorwiegen Mn-haltiger Phosphate unter den Akzessorien gegeben. Derartige Mineralien sind: Triphylin, Triplit (Mn-Fe-Phosphat, fluorhaltig), Triploidit (Mn-Fe-Phosphat, wasserhaltig), Sicklerit (Fe-Mn-Li-Phosphat, wasser-

[1]) Die Pegmatite der Etta mine bei Keystone führen beispielsweise folgende primären Mineralien: Orthoklas, Albit, Mikroklin, Almandin, Grossular, Andalusit, Muskowit, Biotit, Lepidolith, Petalit, Spodumen, Turmalin, Epidot, Beryll, Titanit, Quarz, Zirkon, Rutil, Spinell, Zinnstein, Korund, Ilmenit, Columbit, Tantalit, Wolframit, Monazit, Amblygonit, Apatit, Triplit, Triphylin, Molybdänit, Arsenkies, Löllingit, Leukopyrit ($Fe(As,S)_2$), Wismut, Bleiglanz, Zinnkies.

haltig), Purpurit (Mn-Fe-Phosphat), Natriophilit und Lithiophilit (Mn-Phosphate). Strengit, Phosphosiderit, Kraurit, Kreuzbergit treten ebenfalls auf, sind aber wie auch einige der anderen Phosphate meist sekundäre Produkte.

Pegmatite dieser Art sind aus dem Bayrischen Wald (Zwieseler Gang und bei Hagendorf) sowie von Chanteloube in Frankreich bekannt. Sie führen auch etwas Uranglimmer, wie Uranmineralien überhaupt hin und wieder in Pegmatiten vorkommen.

Eine eigentümliche pegmatitische Lagerstätte ist die von Ivigtut in Grönland. Li-Al-Fluoride wie Kryolith, Ivigtit treten hier auf. Die Hauptkryolithmasse ist stockförmig in Granit eingelagert, der zum Teil pneumatolytisch verändert ist. Im Kryolith sind auch Siderit, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Eisenkies eingesprengt und machen für die inneren Partien eine besondere Entstehung wahrscheinlich. Zinnstein, Molybdänit, Columbit, Arsenkies, Zirkon, Hämatit neben Fluorit, Mikroklin, Quarz in der äußeren Masse erlauben jedoch den Vergleich mit Pegmatiten. Übergänge zu diesem Typus sind aus dem Ural und aus Californien bekannt.

Karbonate seltener Erden wie Ancylit, Fluorkarbonate seltener Erden wie Parisit, Cordylit, Synchysit werden nicht selten als nahezu letzte Ausscheidungen in Pegmatiten angetroffen. Besonders karbonatreiche pegmatitische Paragenesen (zum Teil auch mit Magnesit und Dolomit) sind von Bom Jesus da Meiras (Brasilien), von Muso in den Cordilleren Columbiens, vom Libby (Lincoln Co, Montana, Nordamerika, hier als Calcit neben Feldspat und Quarz) bekannt. Oft sind sie, wie die beryllreichen von Muso, in Karbonatgesteinen heimisch.

Graphitführende Pegmatitgänge finden sich besonders ausgeprägt in Ceylon, den Adirondacks (Nordamerika) und in Canada (bei Greenville und im Buckingham Distrikt). Nach *Weinschenk* sind auch die Graphitlagerstätten des Passauer Waldes in Bayern durch pneumatolytische Prozesse entstanden (vermutlich Zersetzung von Kohlenoxydverbindungen, siehe Seite 506). Die Graphit-Vorkommen in Pegmatiten, sind an allen diesen Orten begleitet von rein pneumatolytischen-hydrothermalen Bildungen, die dann besonders abbauwürdig sind.

Von den Erzen sind Kupferkies und Arsenkies die verbreitetsten, sie charakterisieren vielleicht Pegmatitgänge von Südwestafrika.

Die pegmatitischen Bildungen dioritischer und SiO_2-armer Gesteine sind noch wenig erforscht. Ein direktes Äquivalent der Granitpegmatitgänge sind die z. B. in Norwegen und Canada mit Gabbros in Verbindung stehenden Apatitgänge. Sie sind Nachschübe des Gabbros, den sie intensiv skapolithisiert und hornblendisiert haben. Chlor spielt unter den leichtflüchtigen Bestandteilen eine wesentliche Rolle. Die Gänge enthalten Chlorapatit oder (Canada) Fluorapatit, Hornblende, Glimmer, Rutil, Titaneisen, Titanit, Zirkon, Magnetkies, Feldspat, lokal

auch Wagnerit, Eisenglanz, Yttrotitanit, Pyrit, Bleiglanz und andere Mineralien. Phlogopit liefert besonders die Umgebung von Ottawa.

Die Pegmatitgänge stellen alle Übergänge von Bildungen aus liquidmagmatischen, mineralisatorenreichen Lösungen bis fluiden oder hydrothermalen Lösungen dar. Nicht selten gehen sie in Quarzadern und Quarzgänge über. Die Edelsteinmineralien sind meist nur lokal angereichert und in Hohlräumen (Drusen) auskristallisiert. Derartige lokale Anreicherungen mineralisatorischer Bestandteile finden sich nun auch hin und wieder in den Hauptgesteinen selbst, besonders in Graniten und Syeniten. Lokal hat sich H_2O mit CO_2-, B-, F-, Li-, Be- usw. Verbindungen konzentriert. Pegmatitische schlierenförmige Partien entstehen so, die beim Kristallisieren drusenreiche Gesteine ergeben. In den Hohlräumen kristallisieren die bis zuletzt gelöst gebliebenen Mineralien aus. Der Durchmesser dieser Hohlräume ist variabel von über 10 m bis zu mikroskopischen Dimensionen. Gesteine mit vielen kleinen Poren und Hohlräumen heißen miarolithisch. Der Übergang zwischen Druse, Drusenwandung und Gestein ist meist kein scharfer. Es handelt sich um einen fortdauernden Akt der Kristallisation von liquidmagmatisch bis hydrothermal. Man findet in derartigen Drusen die gleichen Mineralien wie in den Pegmatitgängen, nur sind naturgemäß im allgemeinen die seltenen Erden in diesen lokalen Partien weniger konzentriert. Hingegen kann bei Abschluß nach außen die Mineralbildung kontinuerlich von ca. 1000° bis 150° vor sich gehen.

Königsberger gibt folgendes allgemeine Schema der Sukzession der Mineralien in Granitdrusen an.

Älteste: Biotit, Erze, Orthit, Zirkon, Mineralien seltener Erden, gefolgt und begleitet von Hornblende, Kalifeldspat, Quarz, Albit. Noch gleichzeitig mit der Albitbildung können Mineralien wie Turmalin, Axinit, Topas, Chlorit, Epidot, Titanit (Sphen), Beryll, Spodumen, Xenotim, Apatit, Monazit auskristallisieren. Fluorit, Lepidolith, Muskowit, Petalit gehören ebenfalls dieser typisch pneumatolytischen Phase an. Sie mag bis unter 300° hinuntergehen und ist gefolgt von einer im wesentlichen zeolithischen Phase. Prehnit, Chabasit, Heulandit, Skolezit, Apophyllit, Laumontit, Desmin sind derartig gebildete Zeolithe, Calcit begleitet sie oft.

Experimentelle Untersuchungen über Mineralbildungen aus wässerigen Lösungen bei höheren Temperaturen sind mehrfach ausgeführt worden. *Friedel*, *Sarasin*, *Königsberger*, *Doelter*, *Bauer*, *Niggli* u. a. haben in geschlossenen Stahlzylindern (Autoklaven) wässerige Lösungen von Silikaten bis 500° erhitzt und die Mineralbildungen studiert. Es zeigt sich, daß die Alkalifeldspäte bis hinunter zu Temperaturen von etwa 400—350° gebildet werden. Die Zeolithe treten erst bei niedrigeren Temperaturen (250° und tiefer) als wesentliche Produkte auf. Eine Großzahl der Drusenmineralien, unter anderem auch der Quarz, konnten auf diese Weise dargestellt werden, manchmal in Vergesellschaftungen, die den natürlichen durchaus entsprechen.

Bekannte Fundorte von Granitdrusenmineralien sind: Baveno in Oberitalien ⟨z. B. Fluorit, Datolith, Hämatit, Laumontit, Bazzit (Silikat von Sc und seltenen Erden)⟩, der große Waldstein und Epprechtstein im Fichtelgebirge (Kalifeldspat, Quarz—Albit, Quarz, Zinnwaldit, Topas, Axinit, Turmalin, Zinnstein, Wolframit, Arsenkies—Muskowit, Fluorit, Herderit, Euklas), der Granit von Striegau in Schlesien, von Görlitz, Lomnitz, Fischbach ebenda, von Transbaikalien (mit Rauchquarz und Rubellit) usw.

Uranglimmer findet sich nicht selten in diesen Paragenesen, beispielsweise im Fichtelgebirge bei Leopoldsdorf. Am Pikes Peak von Colorado ist in Granitdrusen Quarz, Topas, auch Phenakit gefunden worden. In Syeniten sind die Drusen im allgemeinen reicher an Titanit und Epidot (Biella in Piemont, Plauenscher Grund bei Dresden). Harmotom tritt etwa in Alkalisyeniten auf (Kristianiagebiet). Die Drusenmineralien in Nephelinsyeniten sind bei den Pegmatitbildungen besprochen worden.

Im Diorit von Schriesheim in Baden sind nach *Königsberger* ebenfalls kleine Drusen vorhanden, deren Wandungen von Amphibol, Oligoklas, Titanit, Epidot gebildet werden, während die Hohlräume mit Calcit, Chlorit und Zeolithen erfüllt sind. Sonst sind wenige Drusenbildungen alkaliarmer oder SiO_2-armer Tiefengesteine bekannt.

Wie in den Pegmatiten, so werden manchmal in den Drusen normaler Eruptivgesteine erst ausgeschiedene Mineralien von den späteren Lösungen partiell zersetzt. Diese pneumatolytische bis hydrothermale Umwandlung ist bisweilen auch im ganzen Gesteinskörper wahrnehmbar. Eine Reihe von Erscheinungen, wie die Hämatitschüppchenbildung in Feldspaten, die Analcimisierung und Zeolithisierung der Feldspatvertreter, die Uralitisierung der Hornblenden, die Muskowitbildung, die Chloritbildung usw. können so zustande kommen. Natürlich ist es schwer, derartige Umsetzungen, besonders der SiO_2-armen Eruptivgesteine (Grünschieferbildung), von Prozessen zu sondern, die nachher, ohne Zusammenhang mit der magmatischen hydrothermalen Restphase, einsetzen.

β. Vulkanische Mineralassoziationen

(intramagmatisch, pneumatolytisch bis hydrothermal)

Wenn das Magma an die Oberfläche gelangt, entweichen die leichtflüchtigen Bestandteile. Ein kontinuierlicher Übergang von liquidmagmatisch zu hydrothermal ist des geringen Druckes wegen kaum möglich (siehe Fig. 538 auf Seite 511). Hingegen kann in den durch das Entweichen der Gase entstandenen Hohlräumen (Mandeln) Dampf zurückbleiben, der beim Abkühlen die Wände angreift und neue Mineralien auskristallisieren läßt. Die Hauptmineralien derartiger Ausfüllungen sind dann Zeolithe und Karbonate. *Königsberger* hat die paragenetischen Verhältnisse neuerdings kurz zusammenfassend dargestellt.

In Quarzporphyren, Lipariten, Quarztrachyten, Trachyten finden sich etwa als früheste Bildungen Topas, Granat, Sanidin, Fayalit, Quarz oder Tridymit, Eisenglanz (Nathrop, Colorado; Obsidian Cliff, Yellostowne Nat. Park; Valle di Muria auf Lipari; Trachyt von Mont Dore, Frankreich usw.).

Im Sodalithtrachyt der phlegräischen Felder treten in den Blasenräumen auch Hauyn, Titanit, Biotit, Magnetit auf.

Besonders reich an Karbonaten und Zeolithen sind die Drusenräume der Phonolithe, Basalte und Melaphyre. In den Phonolithen ist Natrolith ein Hauptmineral, die Kalkzeolithe sind, der Gesteinszusammensetzung entsprechend, seltener.

Im Phonolith von Oberbergen im Kaiserstuhl sitzt an den Wandungen der Adern und Hohlräume Natrolith, innen Calcit, Baryt, seltener Apophyllit und Cölestin. Auch große Analcimkristalle treten in Phonolithen und Analcimbasalten auf. Bekannte derartige Natrolithfundorte sind die Gegend von Aussig in Böhmen und der Hohentwiel im Hegau. Sowohl Natrolith als auch Apophyllit und Analcim treten hier außerdem in dichten Aggregaten auf.

In Blasenräumen des Nephelinphonolithes von Nestomitz bei Aussig gibt *Hibsch* in der Reihenfolge der Ausscheidung folgende Mineralien an:

I. Bei hoher Temperatur gebildet:
   1. Biotit. 2. Natronorthoklas. 3. Aegirin. 4. Fluorit.

II. Bei niedriger Temperatur gebildet:
   5. Analcim. 6. Natrolith. 7. Mesolith. 8. Thomsonit. 9. Calcit. 10. Wad.

Hier würde, wie in den Tiefengesteinen, eine ziemlich vollkommene Ausscheidungsfolge vorliegen.

Die Drusenmineralien des Andesites von Cerro San Cristobal (Pachuca, Mexiko) sind durch das seltene Vorkommen des Cristobalites bemerkenswert. Auch Tridymit findet sich dort.

Basaltische und melaphyrische Ergußgesteine beherbergen (in ungefährer Reihenfolge des Ausscheidungsbeginnes) besonders folgende Drusenmineralien: Pyrit, Quarz, Chalcedon, Chlorit, Calcit, Analcim, Chabasit, Heulandit, Prehnit, Desmin, Levyn, Gmelinit, Mesolith, Thomsonit, Skolezit, Apophyllit, Laumontit. Quarz und Chlorit sind relativ selten. Quarz ist häufig als Amethyst ausgebildet. Aragonit vertritt hin und wieder Calcit (z. B. Weitersdorf in Steiermark)[1].

Von den vielen Fundorten seien genannt: Umgebung von Vicenza (Montecchio maggiore); Augitporphyr von Bufaure und Tuffe gegen die Seisser Alp (Amethyst, Analcim, Calcit — Datolith, Chabasit, Prehnit, Natrolith (Heulandit) — Apophyllit); Melaphyre von Theiß bei Klausen (Theißer Kugeln = Geoden von Amethystquarz mit Calcit, Datolith und Zeolithen); Tekerö in Siebenbürgen; Diabase von Hindelang und Oberstdorf im Allgäu (mit Datolith, Prehnit, Laumontit usw.); Melaphyre und verwandte Gesteine im Nahetal (mit Amethyst und Achat); Basalte von Island, der Insel Skye, den Färöer mit den verschiedenartigsten Zeolithen; Melaphyre der Gegend von Czerwenitza, aus Uruguay mit Achaten oder Opal usw. Babingtonit wurde in den Drusenräumen des Watchung-Basaltes von New Jersey gefunden. Phillipsit

[1]) *Fenner* unterschied drei Phasen der Kristallisation in Drusen basaltischer Gesteine von New Jersey:

1. (Älteste): a) Albit, Quarz, Amphibol, Hämatit, Sulfide;
   b) Datolith, Prehnit, Pektolith, Amphibol, Hämatit, Sulfide.
2. (Zeolithperiode): Andesin, Chabasit, Heulandit, Stilbit, Natrolith, Laumontit, Apophyllit, Amphibol, Chlorit, Hämatit, Sulfide.
3. (Calcitperiode): Thaumasit, Calcit, Gips, Amphibol, Chlorit, Hämatit, Sulfide.

ist unter anderem von Annerode bei Gießen, dem Stempel bei Marburg, vom Kaiserstuhl in Baden, Hauenstein in Böhmen, von Schlesien, Chenevari in Frankreich und dem Vesuvgebiet bekannt. Die mannigfach verwendeten klaren Calcitkristalle (isländischer Doppelspat) stammen aus Basalten von Helgustadir auf Island. Von dieser Insel stammt auch der seltene Flokit (Ca, Na-Zeolith, mkl.).

Im Diabas von Andreasberg findet sich Datolith, der dann auch in den Erzgängen daselbst auftritt. Im Zusammenhang damit mag auch das Vorkommen von Datolith mit Pektolith, Calcit, Analcim, Apophyllit, Natrolith in Eruptiven von Bergen Hill (New Jersey) genannt werden. Pektolith $[SiO_3 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Ca_2}_{(H, Na)_2}$ (monoklin) ist fernerhin in Basalten, Diabasen und Melaphyren Schottlands verbreitet. Bei Birkenfeld und im Basalt vom Roßberg in Hessen ist der Ba-haltige Harmotom gebildet worden, der sonst auch auf Erzgängen auftritt (z. B. St. Andreasberg im Harz).

Besonderes Interesse bieten die Achat- und Opalbildungen dar, wenn sie auch oft erst nachträglich durch zirkulierende heiße Lösungen entstanden sind. Opal ist das festgewordene Kieselsäuregel. Der durchscheinende Opal, der das früher erwähnte (Seite 442) Farbenspiel aufweist, heißt Edelopal, ein kleiner Eisengehalt kann feuerrote Farbe hervorrufen (Feueropal). Der nicht farbenspielende, glashelle Opal wird Hyalit, der durch Beimengungen getrübte Halbopal oder Jaspopal genannt[1]).

Das Karpathengebiet, besonders die Gegend des Dorfes Czerwenitza (Kaschau) liefert heute die meisten Edelopale. Das Gestein, aus dem sie stammen, ist ein melaphyrartiger Pyroxenandesit. In dunklem Trachyt ist Opal im Staate Honduras gefunden worden. Feueropal stammt aus Trachyten von Zimapán in Mexiko, die auch andere Opalvarietäten beherbergen. Die meisten australischen Opale kommen von White Cliffs in Neu-Süd-Wales. Die Bildung der aus dem Gel durch teilweise Kristallisation entstandenen chalcedonischen Achate ist bereits früher besprochen worden. In einem inneren Hohlraum beherbergen sie häufig Amethystkristalle. Außer aus der Nahegegend, wo jetzt noch die großen, mit viel fremdländischem Material arbeitenden Achatschleifereien sind, ist Achat besonders aus Uruguay (zusammen mit Enhydros, einem farblosen Achat, der in einem inneren Hohlraum noch Flüssigkeit besitzt) und Ostindien bekannt. Von letzterer Gegend stammt auch ein Großteil des roten Achates, des Karneols und das Moosachates (siehe Seite 443). Der durch feinverteilte chloritische Substanz grün gefärbte Achat, das Plasma, ist aus Porphyrkugeln am Hauskopf und Eckefels bei Oppenau und dem Sauersberg im Schwarzwald bekannt, besonders aber aus dem Dekkangebiet von Ostindien. Plasma mit roten oder gelblichen Flecken heißt Heliotrop. Er ist in Ostindien, Australien und Brasilien heimisch.

In den Zeolithdrusen basaltischer Gesteine, den sogenannten Mandeln, findet man nicht selten neben den Zeolithen kleine Dendriten von gediegenem Kupfer (z. B. auf den Faröer). Am Lake Superior in Nordamerika treten Lagerstätten von gediegenem Kupfer in der Keweenaw-Serie in großem Maßstabe auf.

Kupfer kommt hier teils in Mandelhohlräumen von Diabasen und Melaphyren, teils in Adern und Gängen oder imprägnativ in konglomeratischen Schichten vor. Im großen und ganzen handelt es sich wohl um ein späteres Nachdringen heißer Lösungen

[1]) Der Hauptfundort undurchscheinenden, porösen Hydrophans ist Hubertusburg in Sachsen (Adern in Porphyr oder Tonstein). In losen Geschieben findet sich der Kacholong (matter, gelblicher bis rötlicher, poröser Opal) in der Bucharei.

von ähnlicher Zusammensetzung wie die Restlösungen in den Hohlräumen der Ergußgesteine. Die Reihenfolge der Ausscheidungen wird angegeben zu: 1. Chlorit, Laumontit. 2. Laumontit. 3. Laumontit, Prehnit, Epidot. 4. Quarz. 5. Calcit. 6. Kupfer und Calcit. 7. Calcit, Analcim, Apophyllit, Datolith. In serbischen Andesiten scheint Kupfer ebenfalls vor Chabasit und Apophyllit auskristallisiert zu sein, auf den Färöer ist es jünger. Die Kupferabscheidung ist wohl auf (auch experimentell verifizierte) Reduktion durch Ferrosalze zurückzuführen. Als mineralogische Seltenheiten treten in dieser zeolithischen Kupfererzformation Whitneyit (Cu_9As) und Domeykit (Cu_3As) auf[1].

Alle die besprochenen Drusenbildungen der Ergußgesteine spielen sich schon ganz in hydrothermalem Gebiet ab, sie sind daher manchmal kaum von nachträglichen hydrothermalen Umwandlungsprozessen zu trennen.

In einem mit der Atmosphäre wenigstens zeitweise in Verbindung stehenden Magmaherde können sich jedoch auch Vorgänge echt pneumatolytischer Art abspielen, sei es, daß eingeschmolzene Blöcke, die Herdränder, gerade erstarrende Partien oder schon früher erstarrte Gesteine intensiv von pneumatolytischen Agentien angegriffen werden.

Spätere Eruption kann die pneumatolytisch veränderten Gesteine an die Erdoberfläche bringen und der Untersuchung zugänglich machen. Besonders in zwei Vulkangebieten, dem Vesuv- und Laacherseegebiet, sind durch *Lacroix* und *Brauns* derartige Mineralparagenesen studiert worden.

Am Vesuv lassen sich die pneumatolytischen Wirkungen an Auswurfblöcken feststellen, die Ausscheidungen aus dem Magma selbst darstellen oder den Kalkwänden entstammen. Besonders reich an Mineralien sind die durch Korrosion entstandenen Drusen der Kalkblöcke. Man findet z. B. darin: Sanidin, Leucit, Nephelin, Phakellit, Sodalith, Davyn, Mikrosommit, Skapolithe, Hauyn, Hornblende, Biotit; alles alkalireiche Mineralien.

F oder Cl enthalten Vesuvian, Fluorit, Apatit, Humit, Klinohumit, Chondrodit.

Durch den Ca-Mg-Gehalt der Blöcke selbst ist die Bildung von: Wollastonit, Anorthit, Grossular, Pyroxen, Forsterit, Calcit bedingt. Spinell, Melanit, Magnetit treten ebenfalls auf. Auch Erze wie Magnetkies, Bleiglanz, Zinkblende, Molybdänit wurden wahrgenommen.

Die pneumatolytische Einwirkung auf sich bildende magmatische Gesteine im Herd oder auf alte Laven an den Kraterwänden bezeichnet *Lacroix* mit Autopneumatolyse. Im weiteren Sinne gehören dazu auch die Veränderungen in Laven durch nachströmende pneumatolytische Dämpfe. Hämatit und Ferrihornblenden oder Ferriaugite sind neben Alkalialumosilikaten und deren Verbindungen mit Salzen recht häufig. Leucit, das wichtigste magmatische Mineral im Vesuvgebiet, ist durch derartige Vorgänge häufig in Feldspat oder in Mikrosommit umgewandelt.

Aus dem Laacherseegebiet sind neben den Sanidiniten (sehr sanidinreiche Gesteinsblöcke) pneumatolytisch veränderte Gesteine mit eigentümlich zusammengesetzten Apatiten und Skapolithen bekannt.

---

[1]) Vielleicht sind auch die Kupferlagerstätten des Monte Catini in Italien ähnlicher Entstehung. Mit Epidot, Quarz, Calcit findet sich gediegen Kupfer in Basalten der Appalachen von Virginia und Pennsylvanien (Catoctin-Typus).

c) Die perimagmatischen Mineralassoziationen

Im Jahre 1823 untersuchte *Gay Lussac* experimentell die Hämatitbildung, die er auf Laven des Vesuvs wahrgenommen hatte. Der Hämatit findet sich auf diesen Laven auskristallisiert, als ob er direkt sublimiert wäre, wie etwa Steinsalz, das in Überkrustungen daneben vorkommt. Währenddem aber NaCl tatsächlich schon oberhalb 900°, in offenen Gefäßen geschmolzen, verdampft und in kälteren Partien sich als Sublimat niederschlägt, ist Fe_2O_3 eine sehr schwerflüchtige und refraktäre (hoher Schmelzpunkt) Substanz. Es gelang nun *Gay Lussac*, Eisenglanz (Hämatit) durch Einwirkung von Eisenchloriddämpfen auf Wasserdampf, also durch Mischung zweier gasförmiger Substanzen, bei hoher Temperatur darzustellen. Die Reaktion lautet:

$$Fe[FeCl_6] + 3\,H_2O = [Fe_2O_3] + 6\,HCl.$$

Eisenchloride und Wasserdampf sind beides Stoffe vulkanischer Exhalationen. 1847 zeigte *Élie de Beaumont* an Hand einer großen Zahl von Beobachtungen, daß viele Erzlagerstätten derart in Verbindung mit granitischen Tiefengesteinen stehen, daß eine Entstehung aus Emanationen des Magmas wahrscheinlich wird. Zwei Jahre später konnte *Daubrée* zeigen, daß bei Rotglut durch Reaktionen, ähnlich der von *Gay Lussac* studierten, Zinnstein und Rutil gebildet werden. Er verwendete dazu die Chloride, die Reaktionen aber verlaufen ähnlich, wenn Fluoride Ausgangssubstanzen sind, z. B.

$$TiCl_4 + 2\,H_2O = [TiO_2] + 4\,HCl$$
$$SnF_4 + 2\,H_2O = [SnO_2] + 4\,HF.$$

$TiCl_4$, TiF_4, $SnCl_4$, SnF_4 sind leichtflüchtige Substanzen, die schon unter Rotglut verdampfen. Später gelang es *Hautefeuille*, durch Änderung von Temperatur und Konzentration nach Belieben statt Rutil Anatas oder Brookit darzustellen. Ins Jahr 1851 fallen die Versuche von *Durocher*, durch Mischung von Schwermetallchloriddämpfen mit Schwefelwasserstoffgas bei höheren Temperaturen Sulfide herzustellen, beispielsweise:

$$ZnCl_2 + H_2S = [ZnS] + 2\,HCl$$
$$PbCl_2 + H_2S = [PbS] + 2\,HCl.$$

Auch Sulfosalze wurden erzeugt:

$$3\,AgCl + SbCl_3 + 3\,H_2S = [Ag_3[SbS_3]] + 6\,HCl.$$

Leitet man über amorph erscheinende Tonerde Fluorwasserstoff, so kristallisiert die Tonerde zu kleinen Korundkristallen, indem sich intermediär ein Fluorid bildet, das durch entstandenes H_2O sofort wieder zersetzt wird:

$$[Al_2O_3] + 6\,HF = Al[AlF_6] + 3\,H_2O$$
$$Al[AlF_6] + 3\,H_2O = [Al_2O_3] + 6\,HF.$$

Apatit entsteht durch Überleiten von Chlorphosphor über erhitzten Ätzkalk. Quarz bildet sich nach der Reaktion:

$$SiF_4 + 2 H_2O \rightleftarrows 4 HF + [SiO_2].$$

Zur selben Zeit wie *Daubrée* gelang es *Sénarmont*, viele charakteristische Mineralien der Erzlagerstätten aus wässerigen Lösungen zwischen 100—300° (also in Autoklaven) mit Hilfe von Kohlensäure, Karbonaten, Schwefelwasserstoff und Schwefelalkalien darzustellen, nachdem bereits *Haidinger* diesen Weg beschritten hatte.

Daß nun die Magmen leichtflüchtige Stoffe und ihre Verbindungen enthalten, haben bereits die vorangegangenen Erörterungen gezeigt; daß diese Stoffe und ihre Verbindungen verdampfen und absieden können, demonstrieren uns die vulkanischen Eruptionen, geht aber auch aus physikalisch-chemischen Überlegungen hervor (siehe Seite 508).

Die Drusenbildungen in Pegmatiten und Eruptivgesteinen lassen erkennen, wie bei Fortdauer der Kristallisation wässerige Restlösungen entstehen. Auch diese können längs Klüften aufsteigen und ihren mineralischen Inhalt absetzen. Experiment und Beobachtung vereinigen sich so zu einer Synthese, die Klarheit schafft über die Bildung einer großen Zahl von Mineralassoziationen außerhalb der eigentlichen magmatischen Gesteine oder im epigenetischen Verhältnis zu ihnen.

Die perimagmatischen Lagerstätten sind diejenigen, die in engem örtlichen und zeitlichen Verband mit der Intrusion und Haupterstarrung eines Magmas stehen. Ihr Bildungsbeginn gehört noch relativ hohen Temperaturen an; Mineralien, wie sie die Pegmatite in der pneumatolytischen Phase aufweisen, sind häufig, Karbonate treten im allgemeinen ganz zurück. Feldspate, oder zum mindesten Quarz, sind häufigste Gangart der Erzlagerstätten. Übergänge mannigfacher Art führen zu den pneumatolytischen intramagmatischen Bildungen einerseits, zu den apomagmatischen anderseits.

Im allgemeinen werden sich die perimagmatischen Lösungen und Dämpfe von den abgewanderten pegmatitischen dadurch unterscheiden, daß nun ein wesentlicher chemischer Unterschied gegenüber dem Hauptmagma besteht. Die silikatischen Bestandteile treten zurück. Es handelt sich, seien es wässerige oder fluidwässerige Lösungen hoher Temperatur oder Dampfgemische, gewissermaßen um Destillationsprodukte, also um eine Phase ganz anderer Konzentrationsverhältnisse, als die normal liquidmagmatische, aus der sie stammt.

I. Plutonische, perimagmatische Mineralbildungen

Wenn ein Magma in äußere Teile der Erdrinde intrudiert, steht es mit den umhüllenden Gesteinen in thermischem Ungleichgewicht. Es kann, sofern es mit einem größeren Magmareservoir in Verbindung bleibt, für dessen leichtflüchtige Stoffe als Abzugskamin wirksam sein.

Jede Lösung hat das Bestreben, den über ihr befindlichen Raum mit Dampf der entsprechenden Konzentration zu erfüllen. Da die umgebenden Gesteine selten ganz undurchlässig sind, können daher von Anfang an Verdampfungserscheinungen auftreten. Gleichzeitig werden die Nebengesteine so erwärmt, daß ein etwaiger, bei tieferen Temperaturen gebildeter Mineralbestand mit den äußeren Bedingungen nicht mehr im Gleichgewicht ist. Es finden Reaktionen statt, die zu einem neuen Mineralbestand führen (Kontaktmetamorphose). Beginnt nun aber im Magmaherd infolge der von außen nach innen fortschreitenden Abkühlung die Kristallisation der vorwiegend schwerflüchtigen Substanzen, so reichern sich relativ die leichtflüchtigen an, der Dampfdruck steigt, die Verdampfung nimmt zu. Gleichzeitig erhöht sich die Bildungsmöglichkeit wässeriger Teillösungen.

Die pneumatolytische Tätigkeit nach außen erreicht somit im allgemeinen während des ersten Kristallisationsstadiums ihren Höhepunkt.

Die Natur der nach außen abwandernden Stoffe ist von allen physikalischen und chemischen Faktoren abhängig, denen das Magma unterworfen ist. Danach richtet sich auch der unter ihrer Mitwirkung gebildete Mineralbestand. Pneumatolytisch metamorphe Mineralassoziationen sind solche, die aus schon vorhandenen unter dem erkennbaren Einfluß der pneumatolytischen Agentien hervorgegangen sind. Eine Stoffzufuhr hat stattgefunden, und die zugewanderten Stoffe sind wenigstens teilweise in den Mineralbestand eingegangen. Aber das Stoffliche des neuen Mineralbestandes entstammt zu einem anderen Teil den früher vorhanden gewesenen und nun unter teilweisen Stoffwechsel umgewandelten Mineralgemengen. Entstehen so ausgedehnte neue Mineralparagenesen, so spricht man von pneumatolytisch kontaktmetamorphen Gesteinen. Währenddem die gewöhnliche Kontaktmetamorphose hofförmig um den Eruptivherd entwickelt ist, sind die pneumatolytischen Paragenesen oft lokalisiert auf die Stellen, wo die der Verdampfung günstigen Faktoren zusammentrafen. Es kann auch sein, daß die Pneumatolyse ganz zurücktritt. Durchgängig macht man die Erfahrung, daß die Karbonatgesteine besonders leicht metasomatisch umgewandelt werden. Es hängt das damit zusammen, daß die Karbonate mit Chloriden, Fluoriden, Siliziumverbindungen sofort in Reaktion treten, wobei die Kohlensäure ausgetrieben wird und neue Mineralien gebildet werden. Es entstehen so aus Kalksteinen beispielsweise Kalksilikatgesteine oder, da unter den pneumatolytisch zugeführten Bestandteilen Eisen oft eine große Rolle spielt, Kalkeisensilikatgesteine oder Skarne. Die neu entstandenen Mineralien sind dann besonders Kalkeisengranat (Andradit) oder Kalkeisendiopsid (Hedenbergit).

Die Eisenanreicherung kann schematisch folgendermaßen vor sich gegangen sein:

$$Fe[FeCl_6] + 3[CO_3]Ca = [Fe_2O_3] + 3[CaCl_2] + 3CO_2 \text{ oder}$$
$$Fe[FeF_6] + 3[CO_3]Ca = [Fe_2O_3] + 3[CaF_2] + 3CO_2$$

Ist nun gleichzeitig SiO_2 vorhanden oder wird es als Halogenid, Fluorid, bezw. in wässeriger Dampflösung zugeführt, so reagiert es mit Fe_2O_3 und CaO und gibt $[SiO_4]_3{}^{Fe_2}_{Ca_3}$, den Andradit. Ist $FeCl_2$ (Ferrochlorid) zugegen, so entsteht $[SiO_4 \cdot SiO_2]FeCa$, der Hedenbergit.

Beide sind sehr häufig manganreich, da Mangan mit dem Eisen nicht selten in die pneumatolytische Phase übergeht. Der Fluor- und Chlorgehalt kann sich in den Mineralien Fluorit, Skapolith, Apatit, Vesuvian usw. dokumentieren, der Schwefel und Schwermetallgehalt in den Erzen.

Nach *V. M. Goldschmidt* sind beispielsweise folgende Substanzen bei der Pneumatolyse in Kalkgesteinen des Kristianiagebietes angereichert worden:

Fe im Andradit, Eisenerz, Hedenbergit	Sb in Wismutglanz und anderen Erzen
Zn in Zinkblende	Be in Helvin, seltener Beryll
Cu in Kupferkies	Ce in Orthit
Pb in Bleiglanz	Si in den Silikaten und in Quarz
Mn im Andradit und Hedenbergit	F in Fluorit
Bi in Wismutglanz	S in sulfidischen Erzen
Ag in Bleiglanz und Zinkblende	Cl in Skapolith
Mo in Molybdänit	As in sulfidischen Erzen
Co in Kobaltglanz und Arsenkies	Ti in Titanit
	P in Apatit

Man bemerkt, daß eine wesentliche Stoffzufuhr auf die Erzmineralien fällt, und man kennt in der Tat eine große Zahl von kontaktpneumatolytischen Erzlagerstätten.

Zinkblende kann man sich beispielsweise folgendermaßen entstanden denken. Ein Gemisch von Zinkchlorid und Schwefelwasserstoff entweicht aus dem Magma. Zwischen diesen Bestandteilen wird sich ein Reaktionsgleichgewicht von der Art

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows [ZnS] + 2HCl$$

einstellen. Es wird im Gleichgewicht bei den hohen Temperaturen ($ZnCl_2$ siedet für sich schon bei etwa 700°) sehr wenig freie HCl vorhanden sein. Sobald aber das Gemisch über Kalkstein streicht, wird nach der Reaktion

$$2HCl + CaCO_3 \rightleftarrows CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

die freie Salzsäure ständig neutralisiert, also auch ständig wieder neugebildet. Die Reaktion verläuft dann einsinnig nach rechts, Zinkblende schlägt sich nieder.

Was nun zunächst die Nichterze unter den pneumatolytischen Kontaktmineralien in Kalkstein betrifft, so sind folgende zu erwähnen:

Vesuvian (Idokras), Grossular (Kalktongranat), Pyroxen (als Diopsid, Salit, Kokkolith), Hornblende (Tremolit, Aktinolith usw.). Epidot (Zoisit), Lievrit, Anorthit, Fluorit, Axinit, Datolith, Ludwigit, Turmalin, Danburit, seltener Helvin, Gehlenit, Angaralith ($2[Ca,Mg]O \cdot 5[Al,Fe]_2O_3 \cdot 6SiO_2$).

Dazu kommen die charakterisierenden Leitmineralien: Andradit, Hedenbergit, Skapolith (oft sogenannter Dipyr). — Lievrit, Epidot,

Hornblende, Fluorit, Calcit sind im allgemeinen für etwas tiefere Temperaturen charakteristisch als Vesuvian, Diopsid, Wollastonit, Skapolith.

In dolomitischen Gesteinen reagiert zunächst der Magnesiumkarbonatanteil mit den einwandernden Stoffen, es entstehen Phlogopit (Magnesiaglimmer meist mit Fluor), die Humite, Chondrodit, Forsterit, Monticellit, magnesiahaltige Pyroxene oder Hornblenden, eventuell auch bloß Periklas bezw. Brucit oder Chlorite und Serpentin.

Mit Magnetit, Forsterit, Granat, Diopsid, Muskowit findet sich bei Brighton in Utah auch Magnesio- und -Eisenludwigit als Kontaktbildung (Magnesioludwigit bestehend aus $4\,MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot B_2O_3$).

In Tonschiefern und Sandsteinen ist der metasomatische Ersatz bedeutend geringer. Die typischen gewöhnlichen Kontaktmineralien (ohne wesentliche Stoffzufuhr) sind für höhere Temperatur: Andalusit oder Sillimanit, eventuell Spinell oder Korund, Cordierit, Hypersthen, Feldspäte, Biotit. Daneben tritt etwa eine intensivere Turmalinanreicherung auf, die zu Turmalinfelsen oder Luxullianiten führt, oder Bor bildet das Kalkborsilikat Axinit oder den Datolith. Axinitfelse heißen Limurite. Ein wichtiges pneumatolytisch gebildetes Mineral ist auch der Topas, er kann, wie z. B. am Schneckenstein in Sachsen, imprägnativ als Gesteins- und Verkittungsmineral auftreten (Topasbrockenfels), mit Quarz, Turmalin, Zinnstein, Fluorit, Apatit, Pseudobrookit. Unzweifelhaft ist manchmal eine Alkalianreicherung im Kontakthof wahrzunehmen, bestehe sie nun aus Kali- oder häufiger aus Natronzufuhr. Im letzteren Falle können Alkalipyroxene und Alkalihornblenden gebildet werden, oder es findet eine vollständige Albitisierung der Gesteine statt. Besonders Diabaskontakthöfe zeigen derartige Natronzufuhr in Form von wässerigen Lösungen und Dämpfen. Es entstehen hierbei ganz eigenartige, albitreiche Gesteine, die sogenannten Adinole.

Die pneumatolytische Kontaktmetamorphose kann vielerorts studiert werden, einige wenige berühmte Mineralfundorte mögen genannt werden: Die Kontakterzlagerstätten von Brosso und Traversella in Norditalien, wo auch Scheelit auftritt; die Kontaktlagerstätte der Mussaalpe im Piemont mit Vesuvian, Granat, Diopsid, Chlorit usw. auf Klüften; die Lagerstätten des Südtiroles im Kontakt mit Triaskalken und Dolomiten, mit fußgroßen Vesuviankristallen; des Adamellogebietes mit Turmalin und Dipyr; des Klausendiorites mit Turmalin, Pleonast, Korund, Andalusit, Biotit, Feldspat, Zirkon, Granat, Rutil, Ilmenit; von Sinatengrün im Fichtelgebirge; von Haslau bei Eger; des Banates mit Granat, Vesuvian, Wollastonit; der Schischimskischen und Nasiamskyschen Berge im Ural mit Granat, Vesuvian, Diopsid, Epidot, Klinochlor, Titanit, Perowskit, Orthit, Magnetit, Ilmenit, Apatit usw. (besonders berühmt war die sogenannte Achamtow'sche Grube); von Pargas in Finnland; mit Chondrodit, Spinell, Fluorit, Apatit, Chlorit, Hornblende in Kalken; von Arendal in Norwegen mit Magnetit, Granat, Kolophonit (teils Granat, teils Vesuvian), Epidot, Quarz, Amphibol; von Obira (Bungo) in Japan mit Granat, Axinit, Danburit, Datolith, Hedenbergit, Lievrit,

Fluorit, Quarz, Magnetkies. Kupferkies, Pyrit, Arsenkies; von Otomezaka (Kai) Japan, vom Magnet Cove in Arkansas mit Monticellit, Vesuvian, Wollastonit, Brookit (als Arkansit), Rutil, Perowskit, Turmalin; von der Tilly Foster Mine (Putnam County), New York, mit Magnetit, Enstatit, Dolomit, Serpentin, Chondrodit, Klinohumit, Humit. Manche Beryllagerstätten in Gneißen (z. B. Ägypten) sind ebenfalls pneumatolytische Bildungen. In den uralischen Smaragdgruben am Flüßchen Takowaja wurde im Glimmerschiefer Phenakit $[SiO_4]Be_2$ neben Smaragd, Chrysoberyll (Alexandrit), Apatit, Quarz und Fluorit gefunden. Turmalinhornfelse sind unter anderem bekannt vom Auersberg im Eibenstocker Granitgebiet in Sachsen; vom Mt. Willard des Albany-Granitgebietes in New Hampshire, vom Dach des Dartmoor-Granites in Großbritannien. Im letzteren Gebiet können sie sehr rutilreich sein. Topasfelse treten auch am Mt. Bischoff in Tasmanien und, wie die Turmalinfelse, überhaupt in fast allen Zinnsteingebieten auf. Die Limurite, Gesteine mit bis 70% Axinit, sind besonders aus den

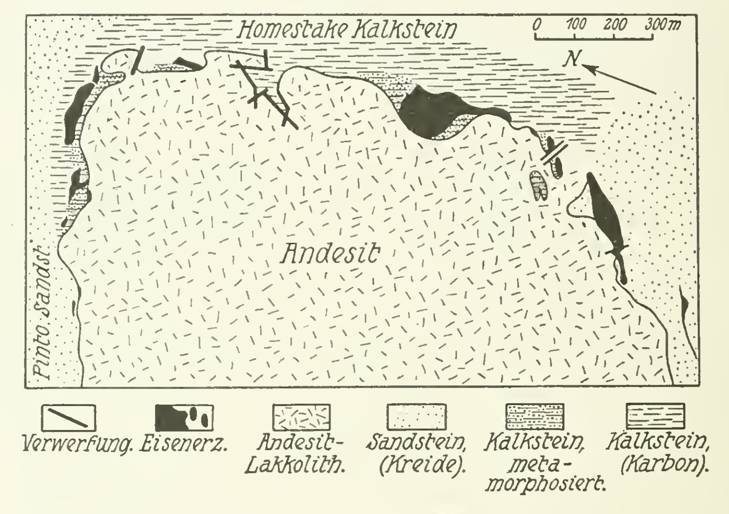


Fig. 541. Karte der Erzlagerstätten bei Granite Mountain im Iron Springs Distrikt (nach *Leith* und *Harder*).

Pyrenäen bekannt geworden. Dort zeigen selbst basische Eruptivgesteine große pneumatolytische Kontakthöfe, so die lherzolithischen Peridotite (mit viel Dipyr (Skapolith), oft auch Phlogopit und Turmalin). Im allgemeinen sind es allerdings weit mehr die SiO_2-reichen oder intermediären Magmen, die pneumatolytische Kontaktgesteine erzeugen.

Was nun die pneumatolytischen Erzlagerstätten betrifft, so stellen sie nur einen Spezialfall der perimagmatischen Mineralbildung dar. Die Schwermetalle sind als Chloride mit flüchtigen Schwefelverbindungen oder mit H_2O entwichen; aber auch nur wässerige Dampflösungen und fluidwässerige Extrakte sind abgewandert. Dabei scheint oft der stoffliche Gehalt lateral und temporal um einen Magmaherd starken Wechseln unterworfen gewesen zu sein. Was die Form der Lagerstätten betrifft, so ist sie von den Austrittsstellen und der Natur der Nebengesteine abhängig. Durch Verdrängung entstandene Lager und Schläuche findet man hauptsächlich in unmittelbarem Kontakt oder in nächster

Nähe von Eruptivgesteinen mit Kalken (Fig. 541). Echte Gänge und zusammengesetzte Gänge sind in Granit und Schiefergebirgen häufig (Fig. 542).

Konkretionär reichern sich die Erze in Tonen an, währenddem Imprägnationen und Knottenbildung in Sandsteinen gerne auftreten. Die Erzanreicherung erfolgte meist während der Kristallisation im Hauptmagma. Manchmal sind die lagerartigen Assoziationen etwas älter als die Gänge, sie entstanden, als der Austritt der leichtflüchtigen Bestandteile noch nicht auf bestimmte Spalten lokalisiert war. Die

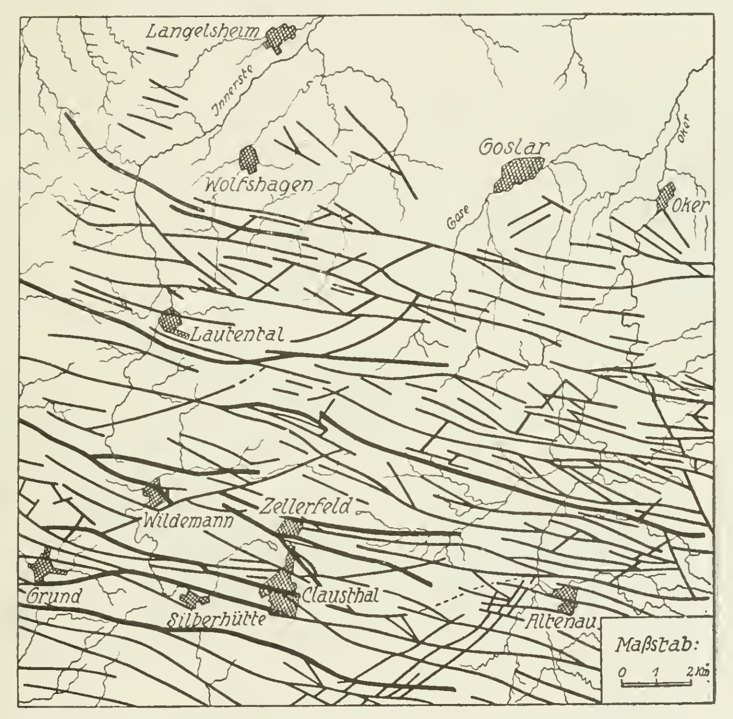


Fig. 542. Die Gangzüge im Oberharz (nach *L. Beushausen*).

oxydischen Erze sind häufig vor den sulfidischen gebildet worden, es scheint, daß H_2S und seine Verbindungen im allgemeinen einem etwas späteren Destillationsstadium angehören.

Die mit den pegmatitischen Mineralassoziationen nächstverwandten Erzlagerstätten sind die Zinnsteinlager. Sie sind in der Hauptsache an SiO_2-reiche oder doch intermediäre Eruptivmagmen gebunden und insbesondere typische Begleiter granitischer Gesteine. Sie sind reich an fluor- und borhaltigen Mineralien. Die Fluordämpfe haben dabei oft weitgehend von jeder Spalte aus das Nebengestein zersetzt und imprägniert. Quarz, Fluorit, fluorhaltige Lithiumglimmer (Zinnwaldit,

Lepidolith), Chlorit, Turmalin, Axinit, Datolith, Topas (oft in der stengeligen Form des Pyknites), Apatit und die Phosphate Amblygonit, Triphylin. Monazit, ferner Beryll, Phenakit (z. B. La Villeder in Morbihan, Frankreich), seltener Rutil, Anatas, Columbit, Tantalit sind die wichtigsten Erzbegleiter. Neben Zinnstein treten Wolframit (oder seltener Scheelit und Stolzit)[1]), Arsenkies, Pyrit, Kupferkies, untergeordnet Magnetkies auf. Wismut und Wismutverbindungen, Uranerze, Eisenglanz, Magnetit, Molybdänglanz sind hier und da vorhanden.

Die Natur der Zinnsteinpneumatolyse als Nachschubprozeß ist daran erkenntlich, daß die Erzadern- und Gänge die äußeren Partien der bereits erstarrten Granite durchsetzen. Dabei wird das Eruptivgestein oft weitgehend metasomatisch umgewandelt. Der Feldspat wird durch Quarz, Glimmer, Chlorit, Turmalin, Topas, Zinnstein oder andere Erze ersetzt, es entstehen die Greisen, Glimmerfelse, Turmalinfelse, Topasfelse, Zwittergesteine oder Zinnsteinfelse. Auch Kaolin wird etwa gebildet, wie überhaupt ein Teil der Kaolinlager durch pneumatolytische Gesteinszersetzung entstanden ist. Pseudomorphosen von Zinnstein und Quarz nach Feldspat, von Turmalin nach Feldspat zeigen die Art der metasomatischen Umwandlungen an.

Die Destillation dauerte oft längere Zeit unter Wechsel in der Zusammensetzung, wobei sekundär gebildete Mineralien, wie Gilbertit, Nakrit, Steinmark, Kaolin entstanden. Spätere Umwandlungsprozesse bildeten etwa Wavellit, Kalkuranit, Kupferuranit, Pharmakosiderit, Karbonate usw.

Die Zinnsteinparagenesen sind besonders bekannt aus dem sächsisch-böhmischen Erzgebirge (Altenberg, Zinnwald, Schlaggenwald), aus Cornwall (wo Topas seltener, Turmalin häufig ist), siehe Karte 543, aus Morbihan in der Bretagne, aus den Provinzen Orense und Traz os Montes in Spanien und Portugal, vom Mount Bischoff in Tasmanien. Der bedeutendste Zinnsteindistrikt liegt auf der Malakkahalbinsel und auf den Inseln Bangka und Billiton, doch wird dort das Erz vorwiegend aus sekundären Lagerstätten, Seifen, gewonnen.

Ein Übergang zu den eisenoxydischen, perimagmatischen Erzlagerstätten ist in Pitkäranta in Finnland vorhanden. Die Erze finden sich hier hauptsächlich in metasomatisch umgewandeltem Kalk (Skarn). Sie sind zum Teil sehr magnetitreich, zum Teil zinnsteinreich, zum Teil kupferkiesreich. Ältestes Absatzerz scheint der Magnetit zu sein, jüngstes der Kupferkies, in der Mitte steht der Zinnstein. Begleitmineralien sind Salit, Granat, Epidot, Vesuvian, Quarz, (Grammatit, Serpentin, Calcit).

---

[1]) Abbauwürdige kontaktpneumatolytische Scheelitlagerstätten sind neuerdings in Californien (Inyo County) und Nevada (Humboldt Range) gefunden worden. Granat, Epidot oder Augit und Hornblende sind Begleitmineralien der in Kalken auftretenden Vorkommnisse.

Ist die Zinnsteinbildung im wesentlichen durch *Daubrée*s Experimente geklärt, so geben die alten *Gay Lussac*schen Versuche ein erstes Bild über die Eisenoxydbildungen, wobei aber auch wieder besonders der Kalk als Fällungsmittel dient (siehe Seite 528). Manchmal scheinen die Halogene zu fehlen und waren es hauptsächlich wässerige Abspaltprodukte hoher Temperaturen, die die Erzlager erzeugten. Übergänge in die sulfidischen kontakt-pneumatolytischen Lagerstätten sind häufig. Auch Mangan- und Zink-haltige oxydische Erzlager (Långban; New Jersey usw.) sind bekannt. Sind verschiedene Erze vorhanden, so sind die eisenoxydischen meistens die ältesten, fast gleichzeitig mit der Siliziumzufuhr; ihnen folgen Wismut bezw. Wismutglanz. Sulfidische

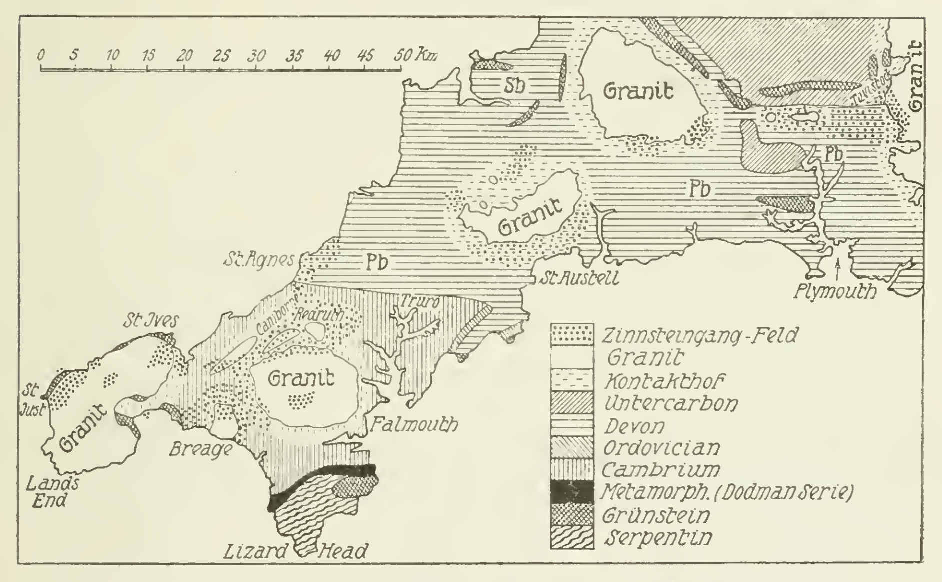


Fig. 543. Kärtchen der Cornwallhalbinsel (nach *Mac Allister*).

Kupfererze, Zinkblende, Bleiglanz sind etwas jünger und entstammen Abwanderungen etwas niedrigeren Temperaturgrades.

Im Kristianiagebiet sind (zur alten atlantischen Eruptivgesteinsprovinz gehörig) die Magnetitlager die verbreitetsten, doch auch Hämatit, Zinkblende, Bleiglanz, Kupferkies und Wismutglanz wurden perimagmatisch gebildet. Reichhaltig sind die mit Erzen vergesellschafteten Mineralparagenesen der Gegend von Arendal in Norwegen. Augit (Kokkolith), Granat, Epidot, Vesuvian (Kolophonit), Hornblende, Calcit, Skapolith, Glimmer, Chlorit, Serpentin, Spinell, seltener Babingtonit, Turmalin, Datolith und Zeolithe stammen von dort. Die an Karbonatgesteine gebundenen Erzlagerstätten von Krassó-Szörény (Banat mit Vaskö, Oraviczabánya, Szaskabánya) stehen mit granodioritischen, quarzdioritischen und quarzmonzonitischen Gesteinen von cretacisch-tertiärem Alter in Verbindung. Magnetit und Eisenglanz dominieren, doch sind bei Oravicza auch Kupfererze, Bleiglanz, Zinkblende und Freigold im Abbau. Sehr schöne Eisenglanzkristalle stammen von Dognaczka, aus Wollastonit, braunem

Grossular und bläulichem Calcit bestehende Gesteine von Cziklova. Sekundäre Malachit-Azurit-Brauneisenbildungen sind besonders von Neu Moldawa bekannt. Auripigment und Realgar treten gleichfalls auf. Die gewaltigen Magnetitlager der Gora Blagodat, Wyssokaya Gora, Magnitnaja Gora im Ural (Kuschwa, Nischni-Tagilsk und südlicher Ural) stehen mit Syeniten und Kalksilikatfelsen im Verband. Zum Teil mögen sie echt magmatische Differentiationsprodukte sein. Auf Elba (Gegend von Rio) und in Toskana (Massa Marittima) sind Eisenglanz, Magnetit, manganreiches Brauneisen, Pyroxen, Lievrit, Epidot Hauptmineralien tertiärer perimagmatischer Lagerstätten. Prachtvolle Pyritkristalle mit Hämatit und Quarz stammen aus Assoziationen von drusigem Charakter. Pyrit mit Hämatit und Magnetit in Vergesellschaftung von Granat, Fassait (Augitart), Hornblende, Epidot usw. kennzeichnet die jungen, perimagmatischen Lagerstätten von Traversella und Brosso im Piemont.

Manganreich sind die perimagmatischen Mineralassoziationen von Långban in Wermland (Schweden). Neben Hausmannit und Braunit treten eine große Zahl relativ seltener manganhaltiger Mineralien auf z. B. Manganosit (MnO), Jakobsit ($[Fe_2O_4]Mn$), Manganspat (Rhodochrosit), Rhodonit ($MnSiO_3$), Schefferit (Mn-Augit), Tephroit (Mn-Olivin), manganhaltiger Vesuvian, Manganepidotit (Piemontit), Manganophyll (Mangan-Biotit), Trimerit, Pyrophanit, Långbanit (ein Mn-Fe-Sb-Silikat). Ein Bleigehalt macht sich bemerkbar in Bleisilikaten (wie Margarosanit, Barysilit, Ganomalit, Hyalotekit, Kentrolith, Melanotekit) und in Kluftabsätzen von gediegen Blei. Die in mancher Beziehung verwandten Manganmineralparagenesen in der archaischen Dharwarstufe Indiens (Distrikte Narukot, Balaghat, Bhandara, Chindwara und Nagpur) werden als sedimentär metamorph gedeutet, sind aber vielleicht auch perimagmatischen Ursprungs.

Wohl sicher kontaktmetamorpher Entstehung sind die Zink-Manganmineralparagenesen von Franklin Furnace und Stirling Hill in New Jersey. Neben Tephroit treten Jeffersonit (Zinkmangan-Pyroxen), Röpperit (Zinkmangan-Olivin), Franklinit, Rotzinkerz, Willemit, sowie die üblichen Kontaktmineralien und Axinit auf.

Unter den sekundären Mineralien ist der seltene Hodkinsonit ($[SiO_4]Zn \cdot Mn(OH)_2$ mkl. zu erwähnen. Granitgänge und Pegmatite durchbrechen Dioritgneise und Kalk; in letzterem sind die Lagerstätten. Der uralische Rhodonit bildet kontaktmetamorphe Lager in Tonschiefer. Nicht sehr häufig ist mit Fe auch Ti kontaktpneumatolytisch angereichert, doch findet sich eine derart gedeutete Paragenese (Ilmenit + Magnetit) im Cebolla-Distrikt von Colorado.

Eigenartig sind die turmalinführenden Eisenglanz-Magnetiterze von Framont im Breuschtal der Vogesen. In Drusen des Roteisensteins und in Klüften wurden dort die zum Teil prächtig kristallisierten Mineralien: Kupfer, gediegen Wismut, Bleiglanz, Zinkblende, Antimonit, Kupferglanz, Buntkupfer, Kupferkies, Fahlerz, Pyrit, Magnetit, Hämatit, Goethit, Manganit, Quarz, Anatas, Siderit, Augit, Hornblende, Epidot, Granat, Topas, Phenakit, Scheelit, Fluorit gefunden. Daneben fand sich Kieselmalachit, Pyrolusit, Calcit, Aragonit, Dolomit, Malachit, Kupferlasur, Baryt, Gips.

Wie bereits erwähnt, läßt die Paragenesis vieler Kontaktlagerstätten deutlich verschiedene Phasen der Stoffansiedlung erkennen, also einen Destillationswechsel. So ist nach *Bergeat* der Diopsid manchmal von Andradit verdrängt, der Kupferkies meist jünger als der Magnetit, Quarz und Wollastonit im ganzen jünger als der Granat und Diopsid, und wo neben anderen Erzen Bleiglanz auftritt, gehört er mit wenigen Ausnahmen einer späteren Phase an. Bleiglanz und Zinkblende finden sich auch oft weiter vom Eruptivkontakt entfernt, sie sind mehr abgewandert und erst nach stärkerer Temperaturerniedrigung auskristalli-

siert. Übergänge von den Zinnsteinlagerstätten zu Blei-Zinkerzvorkommnissen sind deutlich bei Zeehan in Tasmanien zu sehen.

Im Schwarzenberg-Revier im sächsischen Erzgebirge scheint z. B. Magnetit vor Pyrit und dieser vor Granat und den Kiesen gebildet zu sein. Dort finden sich auch in Kalken metasomatische Zinkblendelager mit Helvin, Mangan-Salit, Granat, Fluorit, Apatit, Titanit, Hämatit, Bleiglanz, Pyrit, Magnetit. Umwandlungsprodukte der Kalklager sind Strahlstein, Wollastonit, Chlorit, Epidot. Auch Axinit, Calcit, Braunspat, Dolomit, Fluorit, Cerussit, Pyromorphit treten hier auf. Noch zu den perimagmatischen Lagerstätten zu zählenden Bleiglanz hat *Knopf* im Helena Mining Distrikt in Montana (Nordamerika) gefunden.

Es sind dort vorhanden: echt kontaktpneumatolytische Erzlager von goldhaltigem Pyrit und Magnetkies in Verbindung mit den üblichen Kalksilikatgesteinen; goldhaltige Telluride und Sulfide führende Lagerstätten mit Kupferkies, Andradit, Diopsid, Epidot, Calcit; ferner gewöhnliche kontaktpneumatolytische Kupferkieslager, zum Teil mit reichlichem Granat, Pyrit, Molybdänit bei ausgesprochener Skapolithisierung der Nebengesteine. Manche dieser Mineralassoziationen entstammen schon einem vorgerückten Stadium der Quarzmonzoniterstarrung. Gleichzeitig mit aplitischen Nachschüben oder auf solche folgend entstanden mehr gangförmig auftretende, Turmalin führende Lagerstätten. Die Paragenese von Turmalin mit Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit, seltener Arsenkies, Kupferkies, Fahlerz ist bemerkenswert. Starke Turmalinisierung und Vererzung der Nebengesteine hat die Pneumatolyse begleitet. Andere Erzkörper zeigen Turmalin vergesellschaftet mit silberhaltigem Fahlerz neben Pyrit, Zinkblende, Bleiglanz, Arsenkies oder goldhaltigen Erzen (Fahlerz ist übrigens meistens ein sekundäres Mineral).

Auch im Broken Hill Distrikt von Neu-Süd-Wales ist Bleiglanz und Zinkblende in einer Vergesellschaftung (Quarz, Granat, Feldspat, Rhodonit), die auf kontaktmetamorphe Entstehung schließen läßt. Starke Veränderungen in der Oxydationszone haben später zur Bildung von manganhaltigem Brauneisenerz, Cerussit usw. geführt. Ähnliche Lagerstätten sind in Rhodesia.

Im Silver-Lead mining Distrikt von Californien hat ein cretacisches Quarzdioritmagma an Kalken kontaktpneumatolytische Bleiglanz-Andraditlagerstätten und Wollastonit-Andradit-Zinkblendelagerstätten erzeugt. Daneben finden sich Paragenesen von Bleiglanz-Pyrit-Zinkblende-Calcit-Fluorit-Orthoklas-Apatit mit Pyritisierung, Sericitisierung und Uralitisierung der Nebengesteine.

Außerdem sind Bleiglanzgänge hydrothermalen Ursprungs vorhanden, die in der Oxydationszone in Karbonate und Sulfide umgewandelt sind.

Die häufigsten sulfidischen Erze, die außer denen von Pyrit, Molybdänglanz, Wismutglanz echt kontaktpneumatolytisch gebildet werden, sind Kupfererze und Arsenkies. Die bekannteste Lagerstätte von Kupfererzen ist die von Clifton Morenci in Arizona, Nordamerika. Sie hat durch *Lindgren* eine ausgezeichnete Beschreibung erfahren.

Das quarzmonzonitische Magma ist dort relativ rasch unter geringer Bedeckung intrudiert. Epidot, Hornblende, Granat sind die wichtigsten Begleitmineralien. Der Granat der Kalkgesteine ist typischer Andradit. Da trotz CO_2-Verlustes kein Volumenverlust wahrnehmbar ist, müssen Fe und Si zugeführt worden sein. *Lindgren* berechnete, daß bei der Andraditfelsbildung pro 1 m^3 1190 kg CO_2 weggeführt und 1330 kg SiO_2 nebst 1180 kg Fe_2O_3 zugeführt werden mußten. Magnetit ist nicht zu häufig vorhanden. Halogenverbindungen fehlen. Während der Kristallisation des Magmas wurden kontaktpneumatolytische Ablagerungen von Pyrit, Kupferkies, Zinkblende, Magnetit gebildet, später durch aufsteigende wässerige Lösungen Gänge und Gangstockwerke

von Pyrit, Kupferkies und Zinkblende. Chalkosin und Bornit sind wohl Neubildungen der Zementationszone. Verwandt sind die Lagerstätten von Bisbee und der Sierra Madre, sowie von Silver Bell (Arizona).

Deutlich ist der Zusammenhang zwischen magmatischer Tätigkeit und Erzbildung im Gebiet von Concepción del Oro im Staate Zacatecas in Mexiko. Kupferkies ist ein Haupterz. Bornit ist neben Magnetit wichtiges Erzmineral bei White Horse am Yukon in Canada. Im White Knob Copper Distrikt von Mackay (Idaho) finden sich in einem Quarzporphyr Lagerstätten von Magnetit, Hämatit, Pyrit, Kupferkies, Bornit, seltener Zinkblende und Bleiglanz, vergesellschaftet mit Granat, Diopsid, Wollastonit, Vesuvian, Epidot, Skapolith und Fluorit.

Im Kontaktgebiet von Berggießhübel im Elbtal treten Kupferkies, Buntkupfer, Kupferglanz mit Fahlerz neben Magnetit auf. Seltener sind auch hier Zinkblende, Bleiglanz, Arsenkies, Pyrit. Die kupferkiesreiche Lagerstätte von Kupferberg in Schlesien ist nur noch in geringem Abbau begriffen.

Turmalin führende (pneumatolytische) Kupfererzvorkommnisse sind bekannt von Mt. Mulatto (Südtirol) (Orthoklas, Albit, Scheelit, Quarz, Turmalin, Hornblende, Chlorit, Arsenkies, Pyrit, Kupferkies, Fluorit, Calcit); Telemarken (Norwegen) (Muskowit, Quarz, Apatit, Turmalin, Fluorit, Beryll, Kupferkies, Hämatit, Bleiglanz, Zinkblende, Fahlerze, As-Bi-U-Erze, gediegen Gold. Silber, Kupfer neben Titaneisen, Molybdänit und Rutil), von der Yakuoji Mine, Japan (mit Wismutglanz, Scheelit, Turmalin, Kupferkies, Arsenkies, Pyrit, Wismut, Bleiglanz, Zinkblende) von Mexiko und aus Chile. Manche Kupferkieslagerstätten führen etwas Gold.

Turmalin-, Gold-, Kupfererzgänge sind in Tamaya in Chile von Pyrit, Quarz, Zirkon, Hämatit, Anatas begleitet. Freigold findet sich in der Oxydationszone. In Rossland in Britisch-Columbien treten im Verband mit monzonitdioritischen und syenitischen Gesteinen goldhaltige Gänge von Magnetkies, Kupferkies (wenig Arsenkies) auf. Biotit, Quarz, Kalkspat, Muskowit, Turmalin, Granat begleiten die Erze. Die Hornblende der Gesteine ist teils in Biotit umgewandelt. Bei Beresowsk (Berjosowsk), Ural stehen turmalinreiche Goldquarzgänge mit Apliten in Verbindung. Hier ist ebenfalls Kupferkies wichtiges Erz, währenddem bei Passagem im Gebiet von Minas Geraes von Brasilien und in Californien Arsenkies die Hauptrolle spielt[1]). (In Brasilien sind Zirkon, Monazit, Xenotim und andere Mineralien damit vergesellschaftet). Bei Coolgardie in Australien und an anderen Orten ist der Pyrit goldführend. Coolgardie ist auch durch Amblygonit bekannt.

Arsenverbindungen, wie Leukopyrit (Fe_3As_4), Löllingit ($FeAs_2$), Arsenkies ($FeAsS$) im Serpentin von Reichenstein in Schlesien werden von *Wienecke* gleichfalls als kontaktpneumatolytische Bildungen gedeutet. Die Serpentinisierung wäre eine spätere Umwandlung dolomitischer Kalke. Verwandt wäre dann mit dieser Lagerstätte

[1]) In den südlichen Appalachen Nordamerikas finden sich palaeozoische goldführende Quarzgänge, die teils (Turmalin, Albit, Granat) als perimagmatisch, teils als apomagmatisch bezeichnet werden müssen. Ähnlich sind die Verhältnisse im Gebiet von Ontario (Canada), im südlichen Alaska und in Californien.

die von Salanfe (Dent du Midi, Wallis) in kontaktmetamorphem Kalk (goldhaltig) [1]).

Bei St. Christoph (Breitenbrunn in Sachsen) ist Arsenkies Hauptmineral einer Kontaktlagerstätte (Magnetit, Zinkblende, Kupferkies, Zinnstein, Pyrit usw.).

Arsenkies ist im übrigen, wie früher erwähnt, ein häufiger Begleiter von Zinnsteinlagerstätten und Pegmatiten. Das führt uns wieder zum Ausgangspunkt zurück, und da bleibt noch zu erwähnen, daß sich von der Zinnsteinparagenese auch noch eine andere Ganggruppe, die der wolframitführenden Turmalinquarzgänge abzweigt.

Wolframit, Quarz, Turmalin, Psilomelan, Molybdänit, Pyrit, Bismutit ist die charakteristische Paragenese der Gänge vom Eich im sächsischen Vogtland. Analog sind die Vorkommen von Tirpersdorf (ebenfalls Vogtland) und des Dear Park Distrikt (Washington). Von der Sierra de Córdoba in Argentinien sind Quarz-Wolframitgänge mit sulfidischen Kupfererzen, Molybdänit, Apatit, Glimmer, Quarz, Fluorit usw. bekannt. Sekundär findet sich hier, wie auch anderwärts, Scheelit. Von Otomezaka, Provinz Kai, Japan, stammen aus analoger Lagerstätte große Scheelitkristalle, die in Ferberit (Eisenwolframit) umgewandelt sind. Große Tafeln von Molybdänglanz kennt man aus Paragenesen mit Quarz und Wolframit von der Camp Mine im Chilagoe Distrikt Australiens. Mit Wismut zusammen tritt er ebenfalls in großen Tafeln in Quarzgängen bei Glen Innes und Whipstick in New-Süd-Wales auf. Im Verband mit Zinnerz und Pyrit wird in großen Mengen Wismutglanz am Cerro de Chorolque bei Tasna in Bolivien gewonnen.

Die wichtigsten Uranerze, von denen das erste nicht selten zu den pneumatolytisch gebildeten gehört, sind:

Uranpecherz (Pechblende oder Uraninit); das ist ein bleihaltiges Uranoxyd von etwas fraglicher Zusammensetzung (oberflächlich meist in die höhere Oxydationstufe Uranocker übergehend); Kalkuranglimmer (Kalkuranit oder Autunit) bestehend aus $CaO \cdot 2(UO_2)O \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$ und Kupferuranglimmer (Kupferuranit oder Chalkolith) von der ungefähren Zusammensetzung $CuO \cdot 2(UO_2)O \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$. Die beiden letzteren Mineralien sind meist sekundäre Bildungen, ebenso das Karbonat Rutherfordit.

Krusch unterscheidet 3 Haupttypen von Uranerz-Lagerstätten:

1. Ausscheidungen von Pechblende in Pegmatiten (Lukwengule und Morogoro im Ulugurugebirge, Ostafrika; Evje, Kristianiagebiet; Stavanger, Norwegen; Nordcarolina, Nordamerika).
2. In Zinnsteingängen zusammen mit Sulfiden (St. Ives, Crow Hill, Grampound in Cornwall).
3. In Kobalt-, Nickel- und Edelmetallgängen (St. Joachimstal, Böhmen, meist in tieferen Gangpartien als die hauptsächlichsten Nickel-Kobalt-Silbererze; in

[1]) Goldhaltiger Arsenkies mit Magnetkies, Kupferkies, Pyrit, Zinkblende, Tetradymit (Bi_2Te_3), Molybdänit bilden eine kontaktpneumatolytische Lagerstätte in Kalken der Nickel Plate mine von Britisch Columbien. Andradit, Pyroxen, Epidot, Axinit stehen in engen Verbandsverhältnissen mit den Sulfiden; Freigold findet sich in der Oxydationszone.

Annaberg und Johanngeorgenstadt in Sachsen; zusammen mit edelmetallhaltigem Pyrit, Kupferkies, Feldspat, Quarz in Quarty Hill Distrikt von Colorado).

Vorkommen von vorwiegendem Uranglimmer sind von Guarda in Portugal bekannt. Die Pechblende scheint somit im großen und ganzen an Granite und Zinnsteinlager gebunden zu sein und darf zum Teil wenigstens zu den pneumatolytischen Mineralien gerechnet werden.

Währenddem die mit Pechblende assoziierten Kobalt-Nickelgänge des Erzgebirges kaum typische pneumatolytische Mineralien enthalten, sind die vorwiegend Glanzkobalt führenden Gänge der Provinz Atacama in Chile turmalinführend.

Überblicken wir die erzführenden Mineralassoziationen, die hier kurz besprochen wurden, so sehen wir, daß alle wichtigen Metalle der Erzparagenesen überhaupt darin vertreten sind. Bei vielen von diesen Lagerstätten ist ein Zweifel hinsichtlich des genetischen Zusammenhangs mit magmatischen Vorgängen nicht möglich, bei anderen wird durch das Vorkommen von Mineralien des typischen kontaktpneumatolytischen Stadiums ein Zusammenhang mehr als wahrscheinlich gemacht. Sicherlich handelt es sich überall um Absätze aus aufsteigenden heißen (dampfförmigen oder gasförmigen bis wässerigen) Lösungen unter erheblicher Überlagerung, kurz nach größeren magmatischen Intrusionen und im Verlauf der Kristallisation im Magmaherd. Von diesen als perimagmatisch-plutonisch zu bezeichnenden Erzlagerstätten sind alle Übergänge vorhanden zu den erzführenden Paragenesen lediglich hydrothermalen Ursprungs. Die Übergänge sind meist in ein- und demselben Gebiet wahrzunehmen (z. B. Freiberg, Cornwall, Helena mining Distrikt, Silver-lead Distrikt, Coeur d'Alene Distrikt, Cripple Creek Distrikt, Philipsburg-Quadrangle usw. usw.).

Es gibt wenige Provinzen mit Erzlagerstätten von perimagmatisch-pneumatolytischem Habitus, in denen nicht auch sicher hydrothermal gebildete Erzgänge aufsetzen. Der Übergang kann ein deutlich temporaler sein; die Paragenesen mit niedrigerer Bildungstemperatur sind dann die jüngeren (Darwin Silver-Lead Mining Distrikt, Californien); oder er kann ein lateraler sein: die erst bei niederer Temperatur ausgeschiedenen Stoffe sind vom Magmaherd weiter weg gewandert (z. B. Coeur d'Alene Distrikt, Idaho). Meistens ist die Beziehung komplex gemischt. Die Unmöglichkeit einer scharfen Trennung von perimagmatischen Assoziationen und solchen, die wir nun apomagmatisch nennen wollen, geht am besten hervor, wenn wir die vulkanischen Bildungen betrachten. Denn hier sind eigentlich pneumatolytische Lösungen unter hohem Druck nicht möglich. Von Anfang an werden Dämpfe, Gasgemische abgespalten und rein hydrothermale, oft sehr sulfidreiche Lösungen folgen nach, deren Temperatur des starken Temperaturgefälles wegen nicht sehr hoch sein kann. Obschon hier manche Erzparagenesen (Quecksilberformationen, junge Goldformationen) ebenso

gut als perimagmatisch bezeichnet werden könnten, wie die Zinnsteinlagerstätten, wollen wir sie unter den apomagmatischen Mineralparagenesen besprechen, weil die Bildungsbedingungen weit mehr denen der hydrothermal gebildeten Gänge entsprechen. Unter dem Titel perimagmatische vulkanische Mineralassoziationen seien vorerst noch die Mineralbildungen aktiver Vulkane kurz charakterisiert.

II. Vulkanische, perimagmatische Mineralbildungen

Die Exhalationen eines aktiven Vulkanes werden als Fumarolen bezeichnet. Ihre Zusammensetzung ändert sich mit der räumlichen Entfernung vom Eruptivzentrum und der zeitlichen von einem Hauptausbruch oder Paroxysmus (Gesetze von *Deville* und *Fouqué*). Der Wechsel entspricht dem von hoher nach tieferer Temperatur, von perimagmatisch nach apomagmatisch. Ob alles Stoffliche der mehr apomagmatischen Fumarolen magmatischer Herkunft ist, ist sehr fraglich.

Die Fumarolen I. Ordnung sind oft neutral und bestehen zu einem großen Teil aus verdampfenden Chloriden. Sie gehen von flüssiger Lava direkt aus und werden öfters Wasserdampf enthalten. Nach *Brun* kann dieser aber auch fehlen. HCl, SO_2 und CO_2 kommen hinzu (Temperatur oft 1000—800°). Die Fumarolen II. Ordnung bestehen aus Wasserdampf, Salzsäure und schwefliger Säure. Leichtflüchtige Chloride begleiten sie (Temperatur bis hinunter zu 400°).

Die Fumarolen III. Ordnung sind meist alkalisch. Salmiak und Ammonkarbonat, Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure neben Wasserdampf charakterisieren sie.

Sie gehen in die Fumarolen IV. Ordnung über, bei denen neben Wasserdampf Schwefelwasserstoff oder CO_2 überwiegt. Temperatur um 100°. Schwefel scheidet sich ab.

Die rein apomagmatischen Exhalationen nicht tätiger Vulkane werden von *Wolff* Solfataren genannt (Temperatur 200—100°).

Schweflige Säure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff dominieren einzeln neben Wasserdampf.

Die Mineralabsätze der Fumarolen und Solfataren sind echte Sublimate, Reaktionsprodukte von Gasen oder Dämpfen (siehe Eisenglanzbildung, Zinkblendebildung usw. Seite 525), Ausscheidungen aus wässerig-dampfförmigen Lösungen und Umwandlungsprodukte von anderen Mineralien, entstanden unter dem Einfluß der zersetzenden Tätigkeit der Exhalationen.

Folgende Mineralien können neben anderen auf diese Weise entstehen:

Kochsalz ($NaCl$); Sylvin (KCl); Salmiak (NH_4Cl); Chlorocalcit ($CaCl_2$); Cotunnit ($PbCl_2$); Pseudocotunnit ($2KCl \cdot PbCl_2$); Scacchit ($MnCl_2$); Molysit ($FeCl_3$); Matlockit ($PbCl_2 \cdot PbO$); Villiaumit (NaF); Fluorit (CaF_2); Sellait (MgF_2); Hieratit (K_2SiF_6); Silvestrit (Fe_5N_2); monokliner und rhombischer Schwefel; Volcanit (SeS); Realgar (AsS); Auripigment (As_2S_3); Dimorphin (As_4S_3); Bleiglanz (PbS); Covellin

(CuS); Zinnober (HgS); Zinkblende (ZnS); Magnetkies (FeS); Millerit (NiS); Pyrit (FeS_2); Periklas (MgO); Bleiglätte (PbO); Tenorit (CuO); Hämatit (Fe_2O_3); Magnoferrit ($MgFe_2O_4$); Pseudobrookit ($2\,Fe_2O_3 \cdot 3\,TiO_2$); Tridymit ($SiO_2$); Cristobalit ($SiO_2$); Sassolin ($B(OH)_3$); Chlormagnesit ($MgCl_2 \cdot ?\,H_2O$); Chloraluminit ($AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$); Kremersit ($KCl \cdot NH_4Cl \cdot FeCl_3\,n\,H_2O$); Erythrosiderit ($2\,KCl \cdot FeCl_3 \cdot H_2O$); Erythrocalcit ($CuCl_2 \cdot n\,H_2O$); Melanothallit ($CuCl_2 \cdot CuO$ · mit H_2O); Atelit ($CuCl_2 \cdot 2\,CuO \cdot 3\,H_2O$); Thenardit ($Na_2SiO_4$); Glaserit ($K_3Na(SO_4)_2$); Glaubersalz ($Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$); Glauberit ($Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$); Mascagnin ($(NH_4)_2SO_4$); Pikromerit ($MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$); Anhydrit ($CaSO_4$); Gips ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$); Aluminit ($Al_2(SO_6) \cdot 9\,H_2O$); Kalialaun ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$); Tschermigit oder Ammoniakalaun; Halotrichit oder Eisenalaun; Voltait oder Metavoltait (wasserhaltige Eisen-(Magnesium)-Alkali-Ferrialumosulfate); Alunit ($K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$) = Alaunstein (Kalialumosulfat, wasserhaltig); Keramohalit oder Alunogen ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$); Melanterit ($FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$); Coquimbit ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$); Anglesit ($PbSO_4$); Palmierit ($(K, Na)_2SO_4$ mit $PbSO_4$); Linarit ($(Pb, Cu)SO_4 \cdot (Pb, Cu)(OH)_2$); Hydrocyanit ($CuSO_4$); Dolerophanit ($CuSO_4 \cdot CuO$); Krisuvigit oder Brochantit ($3\,Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4$); Cupromagnesit ($(Cu, Mg)SO_4 \cdot 7\,H_2O$); Cyanochroit ($CuSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$); Ammoniumkarbonat ($(NH_4)_2CO_3$); Giorgosit ($4\,MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4\,H_2O$).

Die leichtflüchtigen Chloride und Fluoride sind meist sublimiert. Die Oxyde entstehen vorwiegend nach der Reaktion:

$$RCl_2 + H_2O \rightleftarrows [RO] + 2\,HCl,$$

die Sulfide nach

$$RCl_2 + H_2S \rightleftarrows [RS] + 2\,HCl.$$

Die Sulfate sind Produkte der Umsetzungen von Chloriden mit schwefliger Säure und Schwefelsäure, oder sie sind durch Einwirkung der Exhalationen auf Nebengesteine entstanden. Aus Tonen entstehen so Alunogen, Alunit, Alaun. Ein wasserhaltiges Fe-Al-Silikat ist auch das Faratsihit. Der Kieselsäurerest wird dann als Opal oder Chalcedon ausgeschieden. Schwefel kann direkt sublimieren, wobei er sich oberhalb 95,6° als monokliner Schwefel niederschlägt. Die Karbonate, zu denen noch eine Reihe von wasserhaltigen Natronkarbonaten gehört, sind wieder meist durch Zersetzung von Gesteinen gebildet worden. Dabei entsteht oft Aragonit.

Manchmal zeigen verschiedene Eruptionen ein und desselben Vulkanes ganz charakteristische Mineralbildungen.

Besonders bekannt sind durch *Scacchi*, *Zambonini* und *Lacroix* die Exhalationsprodukte des Vesuvs.

1855 wurde wenig, 1872 viel Tenorit gebildet. Für 1903 ist neben Tenorit die Bildung von Bleiglanz, Realgar, wenig Kupferkies und Pyrit charakteristisch.

Lacroix gibt für den Ausbruch von 1906 besonders an:

I. Sylvin, Glaserit, Steinsalz, Tenorit, Atelit, Pseudocotunnit, Bleiglanz, Pyrit, Magnetkies, Magnetit, Hämatit, Palmierit, Anglesit, Chloromanganokalit, Anhydrit.

II. Die sauren Fumarolen lieferten: Erythrosiderit, Chloraluminit, Realgar, Schwefel.

III. Prächtige Salmiaksublimationen kennzeichneten die Salmiakfumarolen, sie waren besonders reichlich, wo Lava über üppige Vegetation sich ergoß. (Sekundäre Bildung aus dem vegetabilischen Stickstoff).

IV. Die Schwefelwasserstofffumarolen setzten Salmiak, Schwefel und Opal ab.

Der Volcano ist besonders durch Sassolin, Salmiak, Schwefel, bekannt. Auch Hieratit tritt dort mit Schwefel, Volcanit, Realgar auf. Kryptohalit ($(NH_4)_2SiF_6$) wurde als Salmiakbeimengung am Ätna gefunden.

d) Die apomagmatischen Mineralassoziationen

Über den Zusammenhang zwischen apomagmatischen und perimagmatischen Mineralassoziationen ist bereits Seite 538 das Wesentliche mitgeteilt worden. Manche „apomagmatischen" Lagerstätten sind so zweifellos zum magmatischen Zyklus gehörig wie die perimagmatischen. Bei anderen ist es fraglich. Wir dürfen aber die aus aufsteigenden, mehr oder weniger heißen Lösungen gebildeten Mineralabsätze magmatisch



Fig. 544. Symmetrischer Erzgang. (Nach *Weissenbach* und *Tschermak*.)
a = Quarz + Zinkbleude,
b = grüner Fluorit,
c = fleischroter Baryt + Zinkbl.,
d = Calcit + Markasit.



Fig. 545. Sogenannte Ringel- oder Kokardenerze. Gangbreccie. Glimmerschieferbruchstücke von Pyrit und Quarz umgeben. Hierauf folgt Manganspat, welcher in Drusen ausgeht. (Nach *Weissenbach* und *Tschermak*.)

im weiteren Sinne nennen, unbekümmert um die Herkunft des stofflichen Bestandes. Sicherlich werden derartige Lösungen auf ihrem Wege mit den Gesteinen reagieren und ihren stofflichen Bestand verändern. Die metasomatischen Veränderungen von Gesteinen im Kontakt mit Erzen zeigen dies deutlich. Ebenso sicher ist aber, daß in vielen Fällen ein anderer Teil der Substanz aus dem Magma stammt. Die Mineralbildung ist oft das Resultat eines sehr lange andauernden Prozesses, in dessen Verlauf die Zusammensetzung der Lösungen mehrfach wechseln kann. Auf Klüften entstehen dann lagenartige Texturen der Mineralassoziationen, die ja von den Wänden nach innen gewachsen sind (Fig. 544). Dabei kann ein wiederholter Wechsel in gleichem Sinne stattfinden. Oder es werden früher gebildete Mineralien umgewandelt, oft in der Art der

Pseudomorphosen (sehr häufig z. B. Quarz nach Baryt oder Calcit usw.). Die tektonisch angelegten Klüfte können auch während der Mineralbildung weitere Dislokationen erfahren, die auf die Mineralabscheidung von Einfluß sind. Gangbreccien werden durch Neubildungen verkittet und liefern die sogenannten Ringelerze oder Kokardenerze (Fig. 545). Auf die Lagerungsform und Mineralführung ist die Natur des Nebengesteines von Einfluß (siehe auch Seite 530/531). Besonders häufig sind Erzanreicherungen beim Kreuzen zweier Gangsysteme (speziell die Kobalt-Nickelerze).

Die Erkennung der ursprünglichen Mineralparagenesen wird sehr oft erschwert durch die sekundären Veränderungen, die von der Oxydationszone ausgehen. Sie führen in einer gewissen Tiefe zur Erzanreicherung, und der Abbau ist sehr häufg auf diese Zementationszonen beschränkt. Dann erhält man von der ursprünglichen Mineralfüllung, die selbst wieder primär mit der Tiefe wechseln kann, kein richtiges Bild.

Von den mannigfaltigen Mineralparagenesen können wir hier natürlich nur einige erwähnen, ohne in allen Fällen primäre und sekundäre Prozesse auseinander zu halten. Zweckmäßig wäre auch hier eine Trennung in Bildungen, die unter Druck, und in solche, die in nach außen kommunizierenden Spalten zustande gekommen sind (plutonisch und vulkanisch). *Lindgren* hat in der Tat eine derartige Einteilung versucht; die Daten sind aber noch zu mangelhaft, um eine richtige Gruppierung nach diesem Prinzip durchzuführen. Ob ein Teil des Ursprungsmagmas oberflächlich erstarrt ist oder nicht, ist an und für sich gleichgültig, da die apomagmatische Mineralbildung erst einsetzte, als die Erstarrung schon ziemlich weit vorgeschritten war. Immerhin werden die Lagerstätten, die wir in jungvulkanischen Gebieten untersuchen können, sicherlich in sehr geringer Tiefe gebildet worden sein. Sie zeigen daher den Charakter vulkanischer apomagmatischer Assoziationen. Ihre Eigentümlichkeit findet Berücksichtigung, indem man zwischen jungen und alten Formationen unterscheidet.

Die Antimonitgänge bilden eine ziemliche Gruppe für sich. An Erzen findet man neben Antimonit (Grauspießglanz) etwa Arsenkies, Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit, Kupferkies, nicht zu selten auch Realgar und Auripigment. Quarz, untergeordnet Braunspat, Baryt sind die wichtigsten Begleitmineralien. Meistens sind keine scharfbegrenzten Gänge, sondern Durchtrümerungszonen vorhanden. Die Bildungen stehen mit Graniten bezw. ihren lamprophyrischen Spaltungsprodukten oder jungen Eruptivgesteinen in Verbindung.

Zu den ersten gehören die französischen Vorkommnisse (Bresnay, Montignat, Villerange, Saint-Yrieix, Chanac, Valfleury, Freycenet, La Licoulne, Malbosc; durchwegs mit Quarz). Dahin gehören ferner die böhmischen Vorkommnisse (Přičov und Schönberg-Milleschau, die letzteren sind goldhaltig). Bei Brandholz (Goldkronach im Fichtel-

gebirge) ist in Quarzgängen Antimonit mit Kiesen und Freigold gefunden worden. Mit den tertiären Eruptivfeldern des inneren Karpathenbogens verknüpft sind Antimonitvorkommnisse bei Schlaining, Kremnitz, bei Mazurka bei Felsöbanya (mit älterem Quarz, jüngerem Baryt, Andorit ($AgPbSb_3S_6$) und sekundärem Realgar und Auripigment) usw. Bei Rozsdan in Mazedonien sind mit Antimonit seltene Thalliummineralien (Lorandit, Vrbait) vergesellschaftet. Allchar besitzt zugleich reichlich Arsenverbindungen. Bedeutend ist auch das Vorkommnis der Wilajets Brussa, Smyrna und Siwas in Kleinasien. Auch China (Hunan) und Japan sind reich an alten Antimonitlagerstätten (z. B. Ichinokawa auf Shikoku). Daneben tritt Antimonit auf Erzlagerstätten mit Bleiglanz, Zinkblende, Zinnober, Baryt und Quarz oder als Begleiter von Gold auf. Im Harz hat die Jost-Christians Zeche bei Wolfsberg schöne Kristalle geliefert mit Quarz, Bournonit, Federerz, Zundererz, Boulangerit, Plagionit, Wolfsbergit, Zinckenit, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit, Auripigment, Realgar, Strontianit, Calcit, Baryt, Braunspat, Siderit, Gips, Fluorit).

Am charakteristischsten für ältere Erzbildungen von apomagmatischem Charakter sind die Paragenesen der sogenannten Blei-Silber-Zinkerzgruppe, die gangförmig oder metasomatisch auftreten. Man kann besonders hervorheben:

1. vorwiegend Calcit, nebst etwas Quarz, Zeolithen, Baryt, Fluorit mit edlen Silbererzen, wie gediegen Silber, Silberglanz, Rotgiltigerzen (Pyrargyrit und Proustit), Stephanit. Ferner nur untergeordnet Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Pyrit, Magnetkies. (Edle Kalkspatgänge.)

Dazu gehört vor allem Kongsberg in Norwegen, wo die Rotgiltigerze selten sind und neben Calcit noch Fluorit, Baryt, Quarz, Axinit, Adular, Albit, Chlorit, Prehnit, Apophyllit, Desmin, Stilbit, Harmotom, Laumontit und andere Mineralien vorkommen. Die Sukzession ist oft die folgende: 1. Quarz, 2. Sulfide mit Silberglanz, älterer Calcit, 3. Fluorit mit Adular, Albit, Baryt, 4. Calcit, 5. Zeolithe, Pyrit und jüngster Calcit. Das gediegene Silber ist aus dem Silberglanz relativ früh entstanden. Ähnliche paragenetische Verhältnisse findet man im Harz bei St. Andreasberg (schöne, flächenreiche Calcitkristalle, Rotgiltigerze, Feuerblende oder Pyrostilpnit, Fahlerz, silberhaltiger Bleiglanz, Albit, Apophyllit, Analcim, Harmotom, Desmin, Stilbit, Natrolith, Datolith, Fluorit in Drusen). Gediegen Arsen, Antimonsilber, Arsensilber, gediegen Silber sind in der Gangmasse vorhanden, Baryt ist relativ selten. Interessant ist, daß die benachbarten Clausthaler Gänge vorwiegend Bleiglanz und Zinkblende neben etwas Kupferkies, Fahlerz, Bournonit, Gersdorffit, Selenblei und Selenkupfer führen und Quarz dort Hauptgangart ist. Vielleicht ist der Silbergehalt der Andreasberger Gänge auf Zementationsvorgänge zurückzuführen, die Mineralparagenese also nicht primär.

2. Bleiglanz und Zinkblende sind mit Calcit oder Braunspat, oft etwas Manganspat, Quarz und Silbererzen vergesellschaftet. Oder es ist Baryt neben Quarz, Calcit, Fluorit wichtigstes Gangmineral. Manchmal treten die Karbonate, Bleiglanz und Zinkblende zurück, Quarz herrscht neben Silbererzen vor. Es entstehen Übergänge zur ersten Gruppe unter Ersatz der Karbonate durch Quarz (Karbonspätige Bleigänge, barytische Blei- und Silbergänge, edle Quarzgänge).

Derartige Gänge findet man z. B. im Freiberger Revier des sächsischen Erzgebirges. (Ältere edle Quarzformation mit Silberglanz, Rotgiltigerzen, gediegen Silber, silberreichem Pyrit und Arsenkies, Quarz, Hornstein; ältere edle oder braunspätige Bleiformation mit silberreichem Bleiglanz, Zinkblende, Rotgiltigerzen,

gediegen Silber, Pyrit, Fahlerzen, Silberglanz nebst Quarz, Braunspat, Manganspat; jüngere barytische Blei- und Silberformation mit Bleiglanz, Kupferkies, Pyrit, Markasit, Zinkblende, Wurtzit, Bournonit, Baryt, Fluorit, Quarz, Hornstein.) In der edlen braunspätigen Bleiformation fand man 1885 den Argyrodit, der zur Entdeckung des Germaniums führte.

3. und 4. Neben Bleiglanz und Zinkblende ist Siderit als Gangart häufig (eisenspätige Blei-Zinkgänge, z. B. rheinisches Schiefergebirge), oder nebst Bleiglanz, Zinkblende, Quarz treten Pyrit, Arsenkies, Kupferkies auf (kiesige Bleigänge). Silberhaltige Fahlerze, Rotgiltigerze und andere Silbererze sind seltener. Zu letzteren gehören weitaus die meisten Lagerstätten (z. B. auch manche in Freiberg).

Sukzessionen in Freiberg sind z.B.: Fluorit —→ Baryt —→ Kupferkies —→ Ankerit; oder Quarz —→ Bleiglanz —→ Fluorit —→ Polybasit —→ Silber —→ Calcit (Grube Himmelfahrt). In der Tiefe werden in der Grube Himmelfahrt die Erze arsenreicher.

In dem reichen Erzgebiet von Příbram in Böhmen findet man nach *Breithaupt* nachstehende Ausscheidungsfolgen:

Quarz —→ Siderit —→ Bleiglanz —→ Fahlerz —→ Zinkblende —→ Kupferkies —→ Calcit (Grube Mariahilf), oder Baryt —→ silberhaltiger Bleiglanz —→ Ankerit —→ Siderit —→ Pyrit —→ Calcit —→ Pyrit —→ Nadeleisenerz (Goethit) —→ Calcit.

Außer den genannten Mineralien sind Rotgiltigerze, Stephanit, gediegen Silber, Boulangerit, Jamesonit, Bournonit, Cerussit, Pyromorphit, Uranpecherz auf Stufen von Příbram und Mies häufig wahrnehmbar.

Silberhaltiger Bleiglanz ist neben untergeordneten Mengen von Zinkblende, Pyrit, Kupferkies, wichtiges Erz im Gangdistrikt von Linares (Spanien). Von hier und den Leadhills in Schottland stammt besonders der Linarit ($Pb(OH)_2 \cdot CuSO_4$). Das sekundäre Bleierz Leadhillit hat seinen Namen von dieser Lagerstätte. In Cumberland (England) ist Zinkblende und Bleiglanz mit Witherit, Alstonit und Fluorit vergesellschaftet.

Leadville in Colorado (Nordamerika) hat als primäres Erzgemenge besonders Bleiglanz, Pyrit, Zinkblende. Das Vorkommen gehört bereits zu den an Kalke oder Dolomite gebundenen metasomatischen Lagerstätten, wobei die Dolomite selbst oft durch metasomatische Prozesse aus Kalken entstanden sind.

Da sind die Lager von Raibl und Bleiberg in Kärnten besonders bemerkenswert, mineralogisch allerdings weniger durch die primären Mineralien (Zinkblende, Bleiglanz, Dolomit, Baryt), als durch die sekundären (Cerussit, Wulfenit, Zinkspat, Hemimorphit, Plumbocalcit). Interessant in bezug auf die Abhängigkeit der Lagerstättenform von den Nebengesteinen ist der Aachener Bezirk. Die Kiese sind hier relativ selten. Die bekanntesten Lager liegen in Kohlenkalk (z. B. Altenberg). Imprägnativ als Knottenerz ist Bleiglanz im Buntsandstein bei Commern und Mechernich vorhanden. Auch im Aachener Distrikt sind besonders die Oydationsprodukte (Smithsonit = Zinkspat, Hemimorphit, Willemit) und ihre Pseudomorphosenbildungen von mineralogischem Interesse. Nicht mehr den ursprünglichen Charakter besitzen die an Muschelkalk gebundenen Erzmassen von Bleiglanz, Zinkblende, Galmei und Markasit Oberschlesiens, deren Genesis fraglich ist. Als Bildungsfolge wird von *Schulz* folgende angegeben: „Der Markasit schied sich auf feinen Rissen aus, erfüllte kleinere Hohlräume ganz und überzog in größeren Hohlräumen die Oberfläche mit einer traubig-schaligen Schicht. Die Schalenblende (Wurtzit) siedelte sich an der Grenze zwischen Markasit und Dolomit an, letzteren metasomatisch verdrängend. Sie wurde weiterhin z. T. in kristallinische Blende

umgewandelt, und gleichzeitig wurden Dolomit und Markasit z. T. gelöst. Sodann schied sich die kristallinische Zinkblende, und zwar wiederum an der Grenze von Schalenblende und Dolomit aus, letzteren verdrängend. Die Zinkblende überzog aber auch Bruchstücke von Dolomit und Markasit und verkittete sie miteinander. Der Bleiglanz drang meist von der Grenze von Dolomit gegen Zinkblende vor, verdrängte metasomatisch in erster Linie die Blende, anscheinend aber auch zuweilen Dolomit und Markasit." An Oxydationsprodukten reich sind ferner die Lagerstätten von Wiesloch in Baden und Laurion in Griechenland. Innig ist die Verbindung zwischen Gängen und metasomatischen Vorkommnissen bei Iglesias in Sardinien. Anglesit, Phosgenit, Galmei, (Calamin) und Smithsonit aus der Grube Monteponi finden sich in allen Mineraliensammlungen. Etwas Zinnober mit gediegenem Quecksilber kommt auf den im Dolomit befindlichen, an Zinkblende reichen Lagerstätten von Sala (Schweden) vor. Am wichtigsten von allen metasomatischen Blei-Zinkerzlagern sind die der Senkungsgebiete des Mississippi, Missouri und von Ohio in Nordamerika und die von Mexiko[1]).

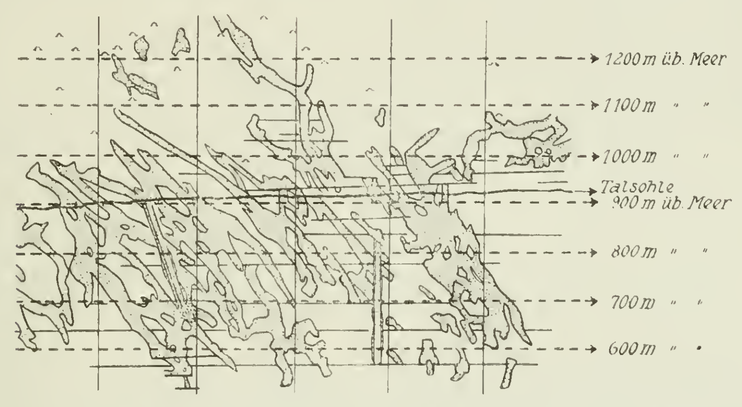


Fig. 546. Metasomatische Bleiglanzlagerstätte von Kreuth in Kärnten. (Nach *Pošepny* und *Stelzner-Bergeat.*)

Viele Gänge im bergischen Hügelland des rheinischen Schiefergebirges, der Holzappeler Gangzug, der Emser Gangzug (mit Pyromorphit, Malachit, Azurit, Rotkupfer, Bournonit, Silberamalgam, Fahlerz, gediegen Silber und Kupfer in der Oxydations- und Zementationszone) gehören wieder zu der Ganggruppe. Ebenso die Vorkommen des Coeur d'Alene Distriktes von Idaho mit Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit, Kupferkies, etwas silberhaltigem Fahlerz und viel Siderit.

5. Arsenidische Kobalt- und Nickelerze mit mehr oder weniger Wismut treten auf und können dominieren. Die obererzgebirgischen Gänge sind charakteristisch. Übergänge in perimagmatische Mineralassoziationen sind nicht selten. Oft findet man Silberkobalterze besonders an Kreuzungsstellen von gewöhnlichen Erzgängen mit Fahlbändern oder älteren Gängen.

Von Schneeberg sind Gänge mit Speiskobalt ($CoAs_2$), Wismutkobaltkies, Rot- und Weißnickelkies ($NiAs$ und $NiAs_2$), gediegen Wismut, edlen Silbererzen, Arsenkies, Pechblende, Quarz, Braunspat und Kalkspat bekannt. Ocker- und Blütenbildung in der

[1]) Im Gebiet von Joplin (Missouri) ist Greenockit (CdS) recht häufig.

Oxydationszone sind bemerkenswert. Andere Gänge enthalten noch Silbererze (Silberglanz, gediegen Silber). Von Schneeberg und Johanngeorgenstadt stammen auch die Mineralien Eulytin (kubisch hemimorph) und Agricolit (monoklin), die beide (als Modifikationen einer Substanz) die gleiche Zusammensetzung $[SiO_4]_3Bi_4$ besitzen. Mit Quarz, Schwerspat, Silberglanz, Fluorit, Braunspat sind Antimonsilber, gediegen Silber, Silberglanz, silberreicher Markasit, Kobalt und Nickelerze, Pyrit, Zinkblende und Kupferkies im Annaberger Revier vergesellschaftet.

Arsenkies, Kobaltglanz, Chloanthit, gediegen Wismut, Quarz, Dolomit, Siderit, Calcit, seltener Baryt und Fluorit sind neben Silbererzen die wichtigsten primären Mineralien von Johanngeorgenstadt. Daß darin wie bei Joachimstal Uranverbindungen vorkommen, ist bereits erwähnt worden.

Im Joachimstaler Bergrevier besteht die Erzführung aus Speiskobalt, Wismutglanz, gediegen Wismut, Nickelerzen, gediegen Silber, Rotgiltigerz, Silberglanz. Dunkelvioletter Fluorit tritt daneben auf. Auch von Freiberg sind vereinzelt derartige Gänge bekannt, beispielsweise mit der Sukzession: Quarz ⟶ Rotnickelkies, Chloanthit ⟶ Kupferkies ⟶ gelber Fluorit ⟶ Quarz.

Wittichen im Schwarzwald (Wismut, Speiskobalt, Wismutglanz, Safflorit, Wismutkupfererz = Wittichenit, Silber mit Baryt, Silberglanz, Rotgiltigerz, Fluorit usw.) und Dolcoath in Cornwall enthalten ähnliche Paragenesen. Bei Temiskaming in Canada stehen sehr reiche Silber-Kobalt-Erzgänge mit Diabasen in Verbindung. Sie führen wie die Kongsberger Silbererzgänge Antimonsilber.

Gediegen Silber, (Wismut und Graphit) Speiskobalt, Kobaltglanz, Chloanthit, Domeykit (Cu_3As), (Nickelin, Arsenkies), Dyskrasit (Ag_2Sb) sind wichtig[1]. Die Sukzession wird angegeben zu 1. Speiskobalt und Chloanthit, 2. Nickelin, 3. Calcit, 4. Silberglanz, 5. Gediegen Silber, 6. Zersetzungsprodukte wie Erythrin und Annabergit.

Ullmannit mit edlen Silbererzen und Antimonverbindungen tritt in Argentiera (Sizilien) mit Quarz und Kalkspat auf.

Nickel-Kobalterze sind im übrigen noch bekannt von Dobsina (Karpathen), hier mit Turmalin, Nanzenbach im Siegerland (Millerit, Nickelin, Chloanthit, Pyrit, Kupferkies, Karbonate), Leogang bei Salzburg (imprägnativ in Dolomit mit Nickelin, Kupferkies, Pyrit, Speiskobalt, Fahlerz, stellenweise Bleiglanz und Zinnober, schönen Aragonitdrillingen, Strontianit, Coelestin), Schladming in Steiermark, Bieber und Huckelheim im Spessart (mit Baryt), Anniviers- und Turtmanntal im Wallis usw.

Mit gabbroartigen Intrusionen werden die Kobaltfahlbänder von Skutterud und Snarum (Modum, Norwegen) in Verbindung gebracht. Kobaltglanz ist das häufigste Erz, neben ihm treten Speiskobalt, Skutterudit oder Tesseralkies ($CoAs_3$), Glaukodot, Danait [(Fe, Co) AsS], etwas Pyrit, Magnetkies, Kupferkies, Molybdänglanz auf. Die Mineralien Malakolith, Turmalin, Plagioklas, Hornblende, Epidot, Quarz, Yttrotitanit weisen, wenn sie wirklich gleichzeitig sind, die Lagerstätte zu den perimagmatischen. Linneït (Kobalt-Nickelkies) wurde in ähnlichen Fahlbändern bei Gladhammer in Schweden gefunden. Zinnstein bei Giehren in Oberschlesien.

Währenddem in jüngeren Gold-Silbergängen beide Edelmetalle sehr häufig in wechselnden Verhältnissen vorkommen, bilden die alten Goldgänge eine Gruppe für sich, die sich eng an die perimagmatischen

[1]) Dyskrasit besitzt nicht immer diese einfache Zusammensetzung, er ist manchmal viel silberreicher. Vielleicht ist er eine Legierung von wechselndem Chemismus.

Goldgänge anschließt. Doch kann der erkennbare Zusammenhang mit magmatischen Vorgängen ein sehr loser sein. Haupterz ist goldhaltiger Pyrit, Hauptgangart Quarz. (Grass Valley in Californien führt allerdings Kupferkies, Buntkupfererz, Kalkspat und Feldspat.)

Bekannt sind die californischen Gänge von Nevada City, der Mother Lode (ein 150 km langer Quarzgang), von Grizzly Flat, südöstlich Placerville. Die Goldfelder von Bendigo, Ballarat in Australien, die Goldgänge von Brasilien (siehe auch Passagem Seite 536), von Südafrika, vom Swakopfluß in Südwestafrika und aus den Alpen (hohen Tauern, Schellgaden) mögen nur erwähnt werden.

Metasomatisch an Karbonatgesteine gebunden sind die Lagerstätten von Lydenburg in Transvaal, fraglicher Entstehung die von Mount Morgan in Queensland.

Die apomagmatischen Kupfererzlagerstätten können an die turmalinführenden perimagmatischen Bildungen angeschlossen werden. Sie finden sich häufig mit cretacischen bis tertiären Eruptiven vergesellschaftet und sind oft in nicht großer Tiefe gebildet worden, stehen aber nicht selten (Clifton-Morenci; Mexiko, Chile) mit perimagmatischen kontaktpneumatolytischen Kupfererzlagerstätten in Verbindung. Starke Veränderungen in der Oxydationszone begleiten die Erzlager.

Im Butte Distrikt (Montana) sind Kupferglanz, Enargit, Buntkupfer, Covellin, Kupferkies, Fahlerz und Pyrit vorwiegend mit Quarz, aber auch mit Calcit und Baryt vergesellschaftet. Kupferglanz, Covellin sind zum größten Teil sekundär. In Japan (besonders Ashio-Gruben) sind Kupfererzgänge reichlich vorhanden. Quarz, Calcit, Schwerspat ist mit Kupferkies, Pyrit, etwas Buntkupfererz und wenig Bleiglanz und Zinkblende assoziiert.

Das Kupfererzgebiet von Wallaroo in Südaustralien führt vorwiegend Kupferkies. Zwischen Camborn und Redruth und bei St. Just, St. Ives in Cornwall sind mit den andern Erzgängen Lagerstätten von Kupferkies, Fahlerz mit Kupferglanz oder Bournonit und Rotkupfererz gefunden worden. Im inneren Karpathenbogen ist besonders der Kupfererzgang von Herrengrund mit großen Pseudomorphosen von Kalkspat nach Aragonit, mit hellblauem Coelestin und Gips bekannt.

Die Gänge von Mitterberg und Kitzbühl in Österreich führen Quarz, Siderit, Hämatit, Ankerit neben Kupferkies und Pyrit. Untergeordnet treten Weißnickelkies, Arsenkies, Quecksilberfahlerz auf. Metasomatische Kupfererzvorkommnisse liegen im Kongogebiet und in Südwestafrika (Otavi).

In inniger Beziehung zu meist sauren bis intermediären Eruptivgesteinen steht die sogenannte junge Gold-Silbererzganggruppe. Quarz ist das verbreitetste Gangmineral, Siderit, Baryt, Rhodochrosit, Rhodonit, Manganblende, Adular (Valencianit), Calcit, Dolomit, treten daneben auf. Gold ist als Tellurgold, im Pyrit oder in gediegener Form vorhanden. Silber findet sich in Sulfosalzen wie Rotgiltigerzen, Stephanit, Polybasit, Fahlerz oder im Silberglanz. Auch gediegenes, primäres Silber ist vorhanden. Begleiterze sind Pyrit, Kupferkies, Zinkblende, Bleiglanz, Arsen-, Antimon-, Wismutmineralien. Die Gänge setzen gewöhnlich in den bereits erstarrten Eruptivgesteinen auf, mit deren Magma sie in Verbindung zu stehen scheinen. Dabei sind diese Gesteine oft weitgehend umgewandelt. Diese Umwandlung (Propyliti-

sierung) ist auf postvulkanische Phänomene zurückzuführen, in deren Verlauf auch die Erzzufuhr fällt. Andesite, Dacite wurden so in gebleichte, pyritisierte Gemenge von Chlorit, Sericit, Epidot, Quarz, Adular oder Kaolin umgewandelt (Propylit). *Lazarevič* unterscheidet zwischen zweierlei Propylitisierungsprozessen, dem zeolithischen und dem pyritischen. Der erste ist durch kohlensäurehaltige, nicht sehr sulfidreiche Lösungen bedingt, der zweite durch sehr schwefelwasserstoffreiche Lösungen. Die Feldspate werden gewöhnlich später angegriffen als die dunklen Gemengteile. Folgende Zusammenstellung der Ausgangsmineralien und der Endprodukte der Umsetzungen mögen die Propylitisierung, speziell der siebenbürgischen Eruptivgesteine, veranschaulichen.

Ursprüngliches Mineral	Zeolithische Propylitisierung	Pyritische Propylitisierung
Amphibol und Pyroxen	Kalkspat, Zeolith, Titanit, Hämatit	Pyrit, Titanit, Rutil
Biotit	Kalkspat, Titanit, Hämatit	Pyrit, Titanit, Leukoxen, Rutil
Feldspate . .	Sericit, Kalkspat, Zeolithe	Sericit, Bauxit, Kaolin
Magnetit . . .	Titanit, Leukoxen, Hämatit	Pseudomorphosen von Pyrit, Leukoxen, Limonit nach Magnetit
Grundmasse . .	Stellenweise trüb, selten durch mikrokörnigen Quarz ersetzt, Pyrit	Stark angegriffen, Quarz Pyrit, Alunit, Gips

Von den Erzgängen selbst geht oft eine Verkieselung aus. Kaolin ist mehr taschenartig gebildet worden.

Das bekannteste Beispiel von Mineralbildungen dieser Gruppe ist im inneren Karpathenbogen von Kremnitz bis Nagyag in Begleitung tertiärer Eruptivgesteine zu finden (Fig. 547). Bei Schemnitz sind Quarz, Amethyst häufigste Gangmineralien. Manganocalcit und andere Karbonate, Baryt, Zeolithe treten zurück. Goldhaltiger Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, Silberglanz, Stephanit, Polybasit, Rotgiltigerze, Fahlerz, sekundäres, gediegenes Silber sind bemerkenswerte Erze. Von Libethen stammt der Libethenit. Von Nagybanya und Felsöbanya sind Quarz, Gold, goldhaltiger Pyrit nebst Zinkblende, Bleiglanz und edlen Silbererzen, von Kapnik Fahlerz, Kupferkies, Zinkblende, Bournonit, Antimonglanz, Jamesonit, Freieslebenit, Quarz, Baryt, Rhodonit, Rhodochrosit, Realgar, Wolframit und andere Mineralien bekannt. (Die Ausscheidung zwischen Quarz und Rhodochrosit wechselt oft vielfach.)

Rodna in Siebenbürgen liefert Pyrit, Bleiglanz, dunkle Zinkblende, Braunspat, Fahlerz, Bournonit, Magnetkies, Arsenkies im Kontakt mit Kalksteinen. Im Dacit von Offenbanya findet sich auf Gängen Quarz mit Freigold, goldhaltigem Pyrit mit oder ohne Telluriden und Sylvanit. Schöne Goldkristalle mit ⟨100⟩ und ⟨111⟩ stammen von Verespatek, auch Tellursilber (Ag_2Te Hessit) kommt dort vor. Tellurkristalle hat Faczebaj geliefert[1]). Nagyag ist durch Goldtelluride (Sylvanit, Nagyagit, Petzit $(Ag, Au)_2 Te$), Krennerit, Manganblende, Bleiglanz, Zinkblende, Fahlerz, Bournonit, Pyrit bekannt.

[1]) Gediegenes Tellur kommt auch anderwärts vor, beispielsweise mit Empressit (AgTe) im Kerber-Creek-Distrikt von Colorado.

Bleiglanzgänge mit relativ geringem Silbergehalt, fast frei von Gold und mit Siderit als Gangart finden sich bei Mazarron und Cartagena in Spanien. Sehr reich an Lagerstätten dieser Gangformationen sind Colorado, Nevada und Utah in Nordamerika. Im Cripple Creek Distrikt ist Phonolith das Haupteruptivgestein. Gold tritt als Calaverit, silberhaltiger Sylvanit usw. auf. Quarz, Dolomit und Fluorit sind Hauptgangarten. Vanadinhaltiger Glimmer (Roscoelith), Rhodochrosit, Coelestin, Adular und viele andere Mineralien treten daneben auf. Der berühmte Comstock Lode-Gang des Washoe Distrikts von Nevada ist mit seinen Verzweigungen 7 km lang. In Taschen (Bonanzas) sind Silberglanz, Stephanit, silberhaltiger Bleiglanz, gediegen Gold, Zinkblende, Pyrit, Kupferkies, untergeordnet Rotgiltigerze, Polybasit, Silberchlorid, gediegen Silber gefunden worden.

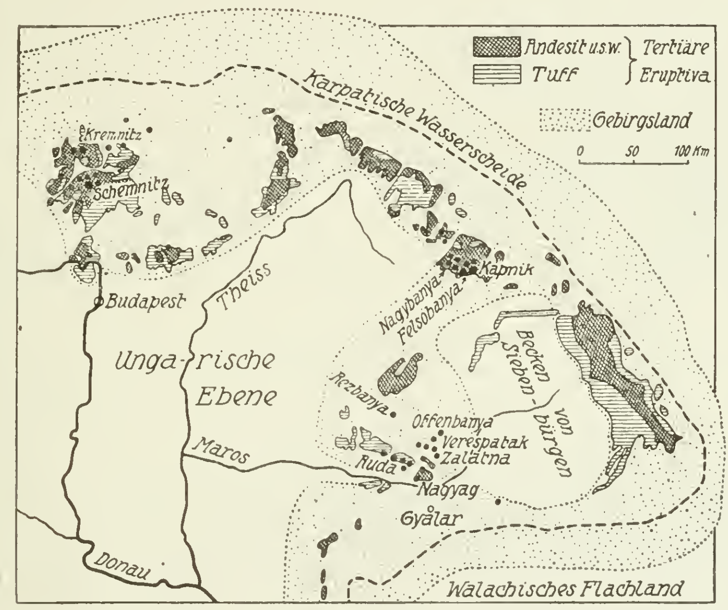


Fig. 547. Übersichtskärtchen der Karpathen (nach *Beyschlag-Krusch-Vogt*).

Famatinit (Cu-Sb-As-Sulfosalz), Enargit, Goldfieldit (vielleicht nur ein Gemenge) stammen u. a. von Goldfield in Nevada[1]). (Goldquarzgänge mit Bi-Erzen.) Mexiko, Japan, Sumatra, Neuseeland, Westaustralien beherbergen junge Gold-Silbergänge.

Besonders interessant sind die Silber-Zinnerzlagerstätten im bolivianischen Hochland (Cerro de Potosi) im Gebiet trachytischer und andesitischer Gesteine. Quarz, Baryt, Karbonate, Zinnkies (Cu_2FeSnS_4), Zinnstein (als Holzzinn) können hier mit Pyrit, Silberfahlerz, edlen Silbererzen, Wismuterzen, Antimonerzen, Kupferkies, Bleiglanz assoziiert sein. Germaniumhaltige Sulfostannate von hier sind: Kylindrit, Franckeit, Canfieldit. Auch Argyroditkristalle wurden gefunden. (Holzzinn ist wohl sekundär.) Von Zeehan (Tasmanien) sind nebst

---

[1]) Hier ist stellenweise das Nebengestein in ein Gemenge von Quarz, Kaolin, Alunit und Pyrit umgewandelt.

Übergängen zu perimagmatischen Mineralassoziationen auch solche zu den bolivianischen Vorkommen bekannt (silberreiche Zinnkiesgänge).

Der jungen Gold-Silberformation schließt sich die Quecksilberganggruppe an, die in Californien, Texas, Mexiko, Peru, Italien, Persien, Japan, Neuseeland mit tertiären oder noch jüngeren Eruptivgesteinen vergesellschaftet ist. Die Erze treten meist imprägnativ, metasomatisch in Sandstein, Quarziten, Konglomeraten oder Kalken auf. Im Gebiet der Lagerstätten von Sulphur Bank in Californien und Steamboat Springs in Nevada setzen die Thermen heute noch Quecksilber ab. Sie enthalten neben $NaCl$ etwas Na_2CO_3, Na_2SO_4, viel Borsäure, Na_2S und Sulfosalze von Sb und As. Auch Neuseeland besitzt zwei warme Schwefelquellen, die Sandstein mit Zinnober imprägnieren und sowohl Metacinnabarit wie Quecksilber abscheiden. Die Fumarolen von Puzzuoli bei Neapel und die Thermen von St. Nectaire (Puy de Dôme) führen gleichfalls Quecksilberverbindungen.

HgS ist in heißen Lösungen von Na_2S und H_2S, wohl infolge Komplexbildung, etwas löslich. Der Absatz kann durch Oxydation, Verdunstung oder Entweichen von H_2S oder durch Reduktionswirkung erfolgen. Zinnober ist das wichtigste Erz dieser Lagerstätten. Gediegen Quecksilber oder Amalgam tritt bisweilen daneben auf. Metacinnabarit ist wohl oft nachträglich aus sauren Lösungen entstanden. Pyrit oder Markasit, seltener Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies begleiten neben Antimonit, Realgar, Auripigment, Arsenkies das Haupterz. Quarz, Chalcedon, Halbopal sind häufiger als Calcit und Dolomit.

Bei Terlingua in Texas fehlt Quarz als Gangart, Calcit und Gips treten auf. Neben Zinnober und etwas gediegenem Quecksilber wurden eine Reihe seltener Quecksilbermineralien, wie Montroydit (HgO), Terlinguait (Hg_2OCl), Eglestonit ($Hg_2O \cdot 2HgCl$), Kleinit (Mischung von Quecksilberammoniumchlorid mit Oxychlorid und Oxysulfat von Quecksilber), Kalomel ($HgCl$) hier gefunden.

Fluorit, gediegen Schwefel und Calcit sind Zinnoberbegleitmineralien in Mexiko. Schöne Zinnoberzwillingskristalle stammen von Wönschang-tschiang in Kwei-Chan, China. Am Avalaberg bei Belgrad ist der Serpentin zum Teil von Quarz, Opal und Braunspat metasomatisch verdrängt worden, darin finden sich neben gediegenem Quecksilber und Quecksilberhornerz oft schöne Zinnoberkristalle. In der Nähe des Trachytes vom Monte Amiata in Toskana sind kalkige Sedimente von Erzschläuchen durchsetzt (Zinnober, Pyrit, Gips, Calcit).

Vermutlich auch noch von jugendlichem Alter sind die Zinnoberimprägnationen (mit Metacinnabarit, Pyrit, seltener Fluorit, Braunspat, Epsomit, Gips, Quarz, Calcit) der Idria in Krain. Ältere Vorkommnisse sind die von Ober-Moschel, Mörsfeld und Kusel in der Pfalz. Die gangartigen, nun kaum mehr abgebauten Lagerstätten führten: Zinnober, gediegen Quecksilber, Amalgam, Quecksilberchlorid, Metacinnabarit, etwas Pyrit, Fahlerz mit Antimonit, Baryt, Calcit, Eisenkiesel und Quarz. Die Zinnoberimprägnationen im Sandstein von Almaden in Spanien gehören zu den wichtigsten Erzkörpern dieser Art. Bei Nikitovka in Rußland tritt Zinnober mit Quarz, Sulfiden und Antimonit auf. Quecksilberreiche Fahlerze auf Gängen sind u. a. vom Schwaz (Tirol), dem Zipser Erzgebirge, Gornji Vakuf in der Vratnica planina (Balkan) bekannt.

Mannigfaltig ist die epigenetische Eisenerzlagerstättengruppe. Auf Gängen sind Roteisenstein (dichtes Fe_2O_3) oder Siderit Hauptmineralien. Ob Karbonat oder Oxyd gebildet wird, ist von vielen Faktoren abhängig, die noch nicht in der Gesamtheit diskutiert werden können. (Oxydation, CO_2-Abgabe, Druck, Temperatur.) Einzelne Sideritgänge gehen in Kupferkiesgänge über. Auch Pyrit kann das Karbonat begleiten. Bleiglanz, Zinkblende und zum Teil Kupferkies sind hier und da erst sekundär gebildet worden. Alle Eisenerzgänge verfallen in der Oxydationszone der Limonitisierung.

Im Ganggebiet des Siegerlandes läßt sich nach *Bornhardt* folgende Sukzession der primären Mineralien feststellen. Älterer Quarz ⟶ Siderit und Pyrit ⟶ Hauptquarz ⟶ Zinkblende ⟶ Kupferkies und Fahlerz ⟶ Bleiglanz. Die Reihenfolge (abgesehen von Spat statt Oxyd) ist ähnlich wie in kontaktpneumatolytischen Gebieten und beruht vielleicht auf einem sehr tief gelegenen primären Destillationswechsel. Spateisen entstand bereits im Mitteldevon, die anderen Erze haben Spateisen oft metasomatisch verdrängt. Einzelne Gänge enthalten Glanzkobalt und andere Kobalterze, selten sind Nickelantimonglanz und Nickelarsenglanz. Brauneisen, Eisenglanz (Rotspat) sind sekundäre Umwandlungsprodukte. Im Zipser Erzgebirge und bei Gömör besteht die Hauptausfüllung der Gänge aus Siderit, Quarz, Calcit, Baryt; sulfidische Erze, ausgenommen Pyrit, sind seltener. Roteisensteingänge kennt man aus dem Harz und dem sächsischen Erzgebirge.

Sehr häufig sind die den Pseudomorphosen von Siderit, Limonit oder Roteisen nach Calcit und Dolomit entsprechenden metasomatischen Eisenerzlager.

Wahrscheinlich gehören hierher die Eisenerzberge von Eisenerz in Steiermark und Hüttenberg in Kärnten, sowie die Siderit- und Hämatitmetasomatosen in Durham-Northumberland im Kohlenkalkgebiet von England. Von Egremont stammen aus Paragenesen von Quarz mit Eisenerz prachtvolle Calcitzwillinge. Sowohl für die englischen Lagerstätten, wie für die Erzlager von Bilbao (Spanien) ist die Herkunft der Lösungen nicht sichergestellt. Die letzteren scheinen im Gefolge tektonischer Störungen entstanden zu sein.

Wenigstens zum Teil werden die Eisenerzlager des Lahngebietes mit Diabas-Eruptionen beziehungsweise postvulkanischen eisenreichen Quellen in Beziehung gebracht. Es würde sich dann zum Teil um Absätze aus solchen Quellen auf dem Meeresgrund oder, wie das *Kretschmer* für Sternberg-Bennisch in Mähren annimmt, um metasomatische Verdrängungen handeln. Am letzteren Ort sind neben Magnetit die wasserhaltigen Eisensilikate: Thuringit, Viridit, Makensit und Moravit vorhanden. Vielleicht sind genetisch ähnlich die Pyritlager von Meggen und Rammelsberg zu deuten. (Thermalquellbildungen auf Meeresgrund nach *Bergeat.*) (Pyrit + Kupferk. + Bleiglanz.)

Unter den apomagmatischen Erzlagerstätten werden nach alledem hier sehr verschiedene Mineralabsätze zusammengefaßt. Für die meisten ist immerhin sichergestellt, daß sie ursprünglich aus heißen wässerigen Lösungen aufsteigender Art ausgeschieden wurden und daß zum mindesten einige Stoffe dieser Lösungen aus normalen Magmen stammen. Direkte Übergänge von perimagmatischen zu apomagmatischen Paragenesen sind ja nicht selten und machen eine diesbezügliche Schlußfolgerung notwendig. Daß aber derartige aufsteigende Lösungen

sicherlich aus den durchlaufenen Nebengesteinen Stoffe aufnehmen und austauschen können, beweisen die Veränderungen dieser Gesteine im Kontakt mit den Gängen.

Gerade diese metasomatischen Neubildungen zeigen, daß die Absätze aus Lösungen erhöhter, aber nicht zu hoher Temperatur (wohl meist 350° bis 100°) erfolgten. Hornblende, Biotit, Granat, Cordierit, Serpentin, Zoisit, Epidot fehlen fast ganz als Neubildungen. Hingegen sind Sericit, Quarz, Pyrit, Calcit häufig.

Rutil und Anatas sind etwa sekundäre Produkte aus Ilmenit, Titanit, Biotit usw. Kalksteine sind nicht selten dolomitisiert. Die typische Propylitisierung ist Seite 548 besprochen worden. Der Absatz der Mineralien aus der Lösung erfolgte natürlich nach dem Grad der Sättigung, aber die Wechselwirkung mit den Nebengesteinen macht die Prozesse außerordentlich kompliziert. So ist auch die Mineralführung sehr häufig von den umgebenden Gesteinen und ihrer Reaktionsfähigkeit abhängig. H_2S und CO_2 werden wohl meist magmatischen Ursprungs sein, nicht weniger aber ein Teil der Schwermetalle.

Die Erzbegleiter: Karbonate, Sulfate, Fluoride usw., welche die sogenannte Gangart bilden, können dominieren. Übergänge in Barytgänge, Fluoritgänge, Quarzgänge usw. stellen sich dann ein.

Die Solfataren- und Thermentätigkeit ruhender Vulkane muß gleichfalls hier erwähnt werden. Schwefel, Gips und andere Sulfate, sowie Borsäuremineralien sind deren Absatzprodukte. Mit Coelestin, Gips, Aragonit oder Calcit findet sich Schwefel auch in Spalten und Hohlräumen von Mergel, Ton und Gips in Sizilien (Girgenti, Caltanisetta, Ciancina) und Mittelitalien[1]).

Heiße Quellen und Geysire von Island, Neuseeland, den Rocky Mountains in Nordamerika, den Azoren usw. liefern Kieselsinter, seltener Quarz. Aragonit, oft als Sprudelstein, ist häufiges Produkt von warmen Quellen oder Thermen (z. B. Karlsbad), doch bleibt hierbei die Herkunft der einzelnen Stoffe ebenso fraglich wie bei den hydrothermalen Erzlagerstätten.

3. Verwitterungs- und sedimentäre Minerallagerstätten und Mineralassoziationen

a) Allgemeines

Unter dem Einfluß der Atmosphärilien und aller auf der Erdoberfläche wirksamen Faktoren verändern sich die unter anderen Umständen gebildeten Mineralparagenesen, sie verwittern. Hauptagens der Verwitterung ist das Wasser. Es tritt im großen eine Sonderung in

[1]) Vielleicht waren hier Thermalwässer wirksam, vielleicht handelt es sich aber auch nur um Reduktion von Sulfaten.

unlöslichen und löslichen Anteil ein. Bestimmend für die Art der neuentstehenden Mineralgesellschaften ist die Möglichkeit der Ortsveränderung. Es werden durch die Wasserzirkulation die gelösten Bestandteile fortgeführt und unter anderen Bedingungen wieder ausgefällt, jedoch auch die unlöslichen Bestandteile können durch bewegtes Wasser, Eis oder Wind verfrachtet und anderswo abgelagert werden. So entstehen neue Mineralvergesellschaftungen, deren Bauschalchemismus von dem der magmatischen Assoziationen abweicht. Auch darunter gibt es solche, die unter weithin reichenden ähnlichen Bedingungen entstanden sind und daher große Räume gleichmäßig erfüllen, es sind die Gesteine des sedimentären und Verwitterungszyklus.

Betrachten wir das in den Schnitten der Fig. 524 dargestellte Feld des Chemismus der Eruptivgesteine in Rücksicht auf die Größen **al**, **fm**, **c**, **alk** und berechnen wir für die Gesteine, die unter dem Einfluß der Oberflächenfaktoren entstanden sind, die gleichen Größen, so ergibt sich, daß das Eruptivgesteinsfeld das Gesamtdiagramm ziemlich scharf in zwei Teile teilt, die genetisch verschiedenen Neubildungen entsprechen. Die von den unlöslichen Bestandteilen gebildeten Gesteine finden sich oberhalb des Eruptivfeldes gegen die Ecke **al** und die Kante **al-fm** hin, die von den gelösten Bestandteilen gebildeten Gesteine unterhalb des Eruptivfeldes gegen **c** und **alk** hin.

Alkalien und Kalk sind die wesentlichen in Lösung gehenden Substanzen, Tonerde, ev. Eisen sind die Hauptsubstanzen, die sich durch Wegfuhr der gelösten Bestandteile anreichern.

Die bei der Gesteinsverwitterung entstandenen unverfrachteten oder wenig verfrachteten Rückstände bilden in Gemeinschaft mit den Humusbestandteilen organischer Herkunft die Böden. In Form von Suspensionen mit flüssigem, gasförmigem oder festem Dispersionsmittel können die Teilchen verfrachtet und in Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen sedimentiert werden. Es entstehen die klastischen oder Trümmersedimente. Werden gelöste Bestandteile aus größeren Wasseransammlungen wieder ausgefällt, sei es durch einfache chemische Prozesse oder unter Mitwirkung von Organismen, so bilden sich die Ausscheidungssedimente. Auch bei ihnen ist der Absatz der ausgeschiedenen Stoffe durch die Schwerkraftsbeziehungen geregelt.

Mit der Entstehung und Zusammensetzung der bödenartigen Mineralassoziationen befaßt sich eingehend die Bodenkunde. Die Sedimentgesteinsparagenesen sind Gegenstand der Forschungen der Sedimentpetrographie.

Temperatur und Druck, die bei der Sediment- und Bodenbildung herrschen, sind uns bekannt. Es handelt sich um Größenwerte, unter denen die meisten chemischen Experimente ausgeführt werden. Wir sind daher über das chemische Verhalten der Stoffe unter Bedingungen, die denen der Erdoberfläche entsprechen, orientiert. Es wirken jedoch an der Erdoberfläche eine Unmenge verschiedener Faktoren mit stark wechselnder Intensität, die ein eingehendes Studium erfordern und die eine systematische Klassifikation erschweren. Für einen Großteil der Erscheinungen kann nur die kolloidchemische Betrachtung eine zweckmäßige Basis abgeben. Der Sedimentpetrograph darf

ferner palaeogeographische und biologische Fragen (in Berücksichtigung von Fauna und Flora, die in den Schichten konserviert sind) nicht vernachlässigen, muß somit einzelne Kapitel aus Mineralogie, Kolloidchemie, physikalischer Chemie, Geologie, Geographie, Palaeontologie, Biologie gleichmäßig beherrschen. Hier kann nur kurz auf einige Beziehungen hingewiesen werden.

Eine zweckmäßige Einteilung der Mineralassoziationen des sedimentären Zyklus und der Verwitterung ist zurzeit noch nicht möglich. Es sind hierher alle an die Erdoberfläche gebundenen Mineralneubildungen zu rechnen, sowie alle Ausscheidungen aus in Gesteinen zirkulierenden meteorischen oder doch relativ kalten Lösungen (meteorisch sind Lösungen, die von außen stammen).

Die Besprechung wird sich an folgende Einteilung halten:

1. Klastisch-sedimentäre Mineralassoziationen.
2. Ausscheidungssedimentäre Mineralassoziationen.
3. Rückstandssedimentäre Mineralassoziationen.
4. Zementationssedimentäre Mineralassoziationen.
5. Akzessorisch sedimentäre Mineralassoziationen (Konkretionen, Sekretionen usw.).

b) Klastisch sedimentäre Mineralassoziationen

Unter dem Einfluß der Temperaturschwankungen, des Frostes, der Gebläse-Wirkung atmosphärischer, bewegter Sand- und Staubsuspensionen und der Organismen zerfallen die an der Erdoberfläche befindlichen Gesteine. Gleichzeitig setzt unter dem Einfluß der Atmosphärilien (namentlich Wasser, Kohlensäure, Sauerstoff) die chemische Verwitterung ein. Die meisten Silikate und manche anderen Mineralien werden bei gewöhnlicher Temperatur von Wasser zersetzt. Der Angriff des Wassers ist, wie besonders *Ramann* darlegte, in der Hauptsache ein hydrolytischer. Wasser ist bis zu einem geringen Betrag (bei 25^{0} = 1,1 g H-Ionen in 10 Millionen Liter) in H-Kationen und OH-Anionen gespalten. Die Dissoziation nimmt mit der Temperatur rasch zu (sie ist bei 75^{0} ca. das Achtfache). Es verhält sich deshalb das Wasser schwachen Säuren oder Basen gegenüber als Base oder Säure.

Ca, Alkalien, Mg, zum Teil auch Fe der Tonerdesilikate und Silikate gehen in Lösung; Kieselsäure, Tonerde, zum Teil dreiwertiges Eisen werden vorwiegend kolloidal ausgefällt, oder die ersten Rückstandsprodukte der Tonerdesilikate können direkt durch Abbau erhaltene gelartige Bestandteile der Tongruppe sein (siehe Seite 437). Aber nicht alle Mineralien werden gleich intensiv zersetzt. Manche bleiben als Relikte fast unverändert erhalten, wenn andere schon völlig umgewandelt sind. Mineralverband und Korngröße spielen als rein physikalische Faktoren hierbei eine Rolle.

Die Rückstände in allen möglichen Stadien der Auslaugung, des Zerfalles und der absorptiven Neusättigung (siehe Seite 438) werden durch fließendes Wasser, bewegte Luft (Wind) und fließendes Eis verfrachtet. Während des Transportes erleiden die Teile durch gegenseitiges Reiben (Zertrümmerung, Abrundung) und oft auch durch chemische Umsetzungen weitere Veränderungen. Im Strömungsschatten setzen sich die größeren Bruchstücke ab und bilden neue Ablagerungen. Die feineren Teilchen bilden Suspensionen, ihr Absatz wird durch die Sedimentationsgesetze disperser Systeme geregelt (siehe Seite 436).

Körner größer als 2 cm Durchmesser heißen Stein und Geröll, Gesteine mit runden Geröllen: Konglomerate; mit eckigen Bruchstücken: Breccien,
„ von 2 bis 0,2 cm Durchmesser Kies,
„ „ 0,2 „ 0,02 „ „ Grobsand,
„ „ 0,02 „ 0,002 „ „ Feinsand,
„ „ 0,002 „ 0,0002 „ „ Schluff,
feiner als 0,0002 cm Kolloidton oder Rohton.

Nur die feinsten Partikelchen sind zu einem Großteil Endprodukte der Verwitterung, die größeren Körner enthalten Bruchstücke halb- oder unzersetzter Mineralien oder Mineralparagenesen. Die unter dem Einfluß der Schwerkraft erfolgte Sonderung und Ablagerung führt dann zu Mineralvergesellschaftungen, deren Assoziation rein mechanisch, nicht aber chemisch bedingt ist. Man nennt alle schon vor der Zeit der Ablagerung der Sedimente gebildeten Mineralien, die nur wegen ihrer Widerstandsfähigkeit auf die sekundäre Lagerstätte gelangt sind, allothigen. Im Gegensatz dazu sind authigene Mineralien Neubildungen. Mineralogisch sind allothigene Mineral-Vorkommnisse von geringem Interesse. Es kann aber auf diese Weise eine Anreicherung reliktischer, harter oder chemisch wenig angreifbarer, oft spezifisch schwerer Mineralien zustande kommen, die uns erst über die allgemeine Verbreitung mancher akzessorischen Mineralien in Gesteinen Auskunft gibt.

Viele nutzbaren Mineralien können so dank der natürlichen Sonderung und Anreicherung auf sekundärer Lagerstätte abgebaut werden. Meist handelt es sich um junge, noch lose, unverkittete Ablagerungen, die dann Seifen genannt werden. Diamant, Edelsteine, Edelmetalle, schwere oxydische Erze sind derart widerstandsfähige Mineralien.

Die ältesten bekannten Diamantseifen von Ostindien stellen Ablagerungen älterer Formationen (Vindhya-Formation) dar, die aber da, wo sie an die Erdoberfläche treten, wieder verwitterten und zum Teil auch neu umgelagert wurden. Die Diamantschicht des südlichen Indien ist eine erdige Schicht, reich an Geschieben von Quarziten, Hornsteinen, Jaspis. Bekannte Diamantfelder befinden sich längs des Panarflusses von Cuddapah bis Grandicotta.

Nördlich davon liegen die Diamantgruben von Munimadagu, Wajrah Karrur und Nandial gegen das Flußgebiet des Kistnah (Fig. 548).

Am unteren Kistnah befindet sich die Golconda-Gruppe. In Konglomeraten von Maleli tritt neben Diamant und den übrigen schon genannten Mineralien Karneol und Chalcedon allothigen auf. Nordöstlich des Godavery am mittleren Mahanadyfluß ist Diamant etwa mit Beryll, Topas, Granat, Karneol, Amethyst, Bergkristall und Gold sekundär vergesellschaftet. Im Bandelkhand zwischen Sone und Sonnarfluß liegen die Diamanten vorwiegend in eisenschüssigen Tonen und Lehm (Panna, Kameriya, Birjpur, Udesna, Majgoha). In Brasilien sind zwei wichtige Diamantbezirke die von Minas Geraes und von Bahia. In Minas Geraes ist die Gegend von Serro do Frio oder Diamantina die ertragreichste. In einem konglomeratischen Sandstein sind Diamanten gefunden worden, aber weitaus häufiger treten sie in jüngeren losen Seifen auf, entweder in den Tälern unter oder über dem Hochwasserspiegel oder auf den wenig höheren Plateaus. Manche der letzteren Ablagerungen sollen wenig verfrachtete Verwitterungsrückstände sein. Mannigfache Begleitmineralien finden sich auf diesen Lagerstätten mit Diamant vergesellschaftet, so Quarz in allen Varietäten, Rutil, Anatas, Brookit, Barium-Hamlinit (wasserhaltiges Ba-Al-Phosphat), Rutilpseudomorphosen nach Anatas (Captivos), Zinnstein (als sogenanntes Holzzinn und in Kristallen) Magnetit, Ilmenit, Hämatit, Hämatitpseudomorphosen nach Magnetit (sogenannter Martit), Pyrit, Goethitpseudomorphosen nach Pyrit, Turmalin, Granat, Sillimanit, Xenotim, Monazit, Cyanit, Yttrotantalit, Glimmer, Talk, Topas, Staurolith, Titanit, Lazulith, Gold. Außerdem treten als Verwitterungsprodukte verschiedene, zum Teil gelartige Phosphate wie Bleigummi, Diaspor usw. auf. Die Menge dieser Mineralien schwankt natürlich in weiten Grenzen. Am häufigsten sind Xenotim, Monazit, Quarz, Titanoxyde, Eisenoxyde und Turmalin. Die Abrundung aller Mineralien ist in den Flußlagerungen am größten, in manchen Plateaulagerungen kaum bemerkbar. Bei São João da Chapada finden sich Diamant und seine Begleiter in Tonen, die als Verwitterungsinhalt ursprünglicher Quarzgänge gedeutet werden. Im Gebiet von Bahia hat *Damour* als Diamantbegleiter auf den sekundären Lagerstätten ähnliche Mineralien wie im Diamantinegebiet nachweisen können, dazu noch Feldspat und Zinnober. In der Serra da Cincora sollen Korundkristalle häufig sein, Anatas, Rutil, Turmalin aber fehlen. Hier ist vor allem der dunkelgraue bis schwarze Diamant, der Carbonados zu Hause, der meist ein Kristallaggregat darstellt. In Goldseifen von Britisch Guyana sind mit Ilmenit, Turmalin, Spinell, Topas, Sapphir einige Diamanten gefunden worden.

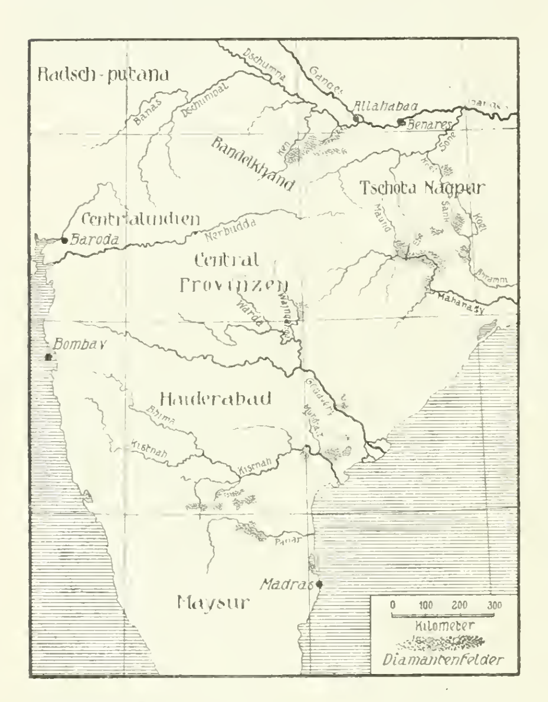


Fig. 548. Kärtchen der Diamantfelder Vorderindiens (nach *M. Bauer*).

In Südafrika, dem heute reichsten Diamantgebiet, tritt der Diamant in primärer Lagerstätte (siehe Seite 507) und sekundär in Seifen auf. Der größte Diamant, der in Südafrika gefunden wurde, ist der sogenannte Cullinan-Diamant (roh $3024\frac{3}{4}$ Karat = 610 g). Seifenlagerstätten sind wieder die von Rhodesia und der Lüderitzbucht in Südwestafrika. In Gold und Platin führenden Seifen wurde Diamant auf Borneo gefunden. Bei Landak handelt es sich um von Flüssen gebildete (fluviatile) Kiesmassen mit Gesteinsstücken von Quarz, Quarziten, Quarzschiefer, Tonschiefer, spärlich von zersetzten Eruptivgesteinen. Von Begleitmineralien ist vor allem blauer und violetter Korund zu erwähnen. In Australien wurden in manchen Goldseifen und Zinnsteinseifen Diamanten gefunden, ebenso in Californien. In von Gletschern verfrachtetem Material sind einige Diamantfunde im Michiganseegebiet gemacht worden. Nicht häufig trifft man in den Edelmetallseifen des Urals Diamanten. Von Lappland hat *Velain* Diamanten beschrieben, die in Seifen mit Granat, Zirkon, Hornblende, Glaukophan, Disthen, Augit, Korund, Quarz, Rutil, Magnetit, Staurolith, Andalusit, Turmalin, Epidot und Oligoklas vorkommen und aus Pegmatiten stammen sollen. Auch Korund (als roter Rubin oder blauer Sapphir) wird als schwer angreifbares Mineral in Verwitterungsrückständen und Trümmersedimenten, die mit primären Lagerstätten in Verbindung stehen, angereichert. Bekannte Fundorte liegen in Birma. Rubine liefern besonders der Bezirk von Mogouk und die Sadschijin Hügel. Oft handelt es sich nur um die Verwitterungsrückstände dolomitischer, kontaktmetamorpher Kalke, in denen die Mineralien bei der Metamorphose gebildet wurden. Rubin, Sapphir, Spinell, Turmalin, Quarz, Feldspat und Apatit treten dann neben verwittertem Pyrit besonders hervor. Echte Seifenlagerstätten liegen bei Tschantabun, Navang und Tschanna in Siam. Im Zanskardistrikt in Kaschmir sind Sapphire in Verwitterungsrückständen gefunden worden. Große Berühmtheit haben die Edelsteinseifen der Insel Ceylon, insbesondere der Stadt Ratnapura (= Edelsteinstadt). Rubin ist hier untergeordnet, Sapphir häufiger. Ebenfalls wertvolle Begleitmineralien sind Zirkon (besonders als gelblicher Hyazinth), Turmalin, Spinelle (rot Balasrubin, schwarz Ceylanit), Chrysoberyll, Amethyst, und die durch eingeschlossenen Asbest seidenartig schillernde Quarzvarietät Katzenauge, Granat (Almandin und sogenannter Kaneelstein = Grossular). Die Provinz Sabaragamuwa ist eigentlicher Edelsteinbezirk. An der Basis goldführender Glazialsande finden sich in Montana (Nordamerika) Sapphire, die wohl Einschlüsse in Andesiten waren. Die Diamant- und Goldseifen Brasiliens und Australiens führen gleichfalls Sapphire. In Europa ist das Vorkommen der Iserwiese im Isergebirge, Nordböhmen bekannt. Im Verwitterungsgrus von Granit ist hier Sapphir neben Spinell (Ceylanit), Zirkon, Granat und Iserin (Ilmenit) gefunden worden. Die Spinellseifenlagerstätten sind, wie aus obigem hervorgeht, meist zugleich Korundlagerstätten (Birma, Ceylon, Badakschan, Siam, Australien, Brasilien). Chrysoberyll ist gleichfalls in Brasilien (Minas Novas in Minas Geraes) neben Spinell, Granat, Quarz, Turmalin gefunden worden und als wichtiges Edelsteinseifenmineral von Ceylon bekannt. Der smaragdgrüne, pleochroitische Chrysoberyll (Alexandrit) ist anstehend in Glimmerschiefern an der Takowaja im Ural, aus Seifen an der Sanarka im Ural bekannt. Auch Ceylon, Tasmanien und Rhodesia beherbergen in den Edelsteinseifen dieses Mineral. Am Südabhang des böhmischen Mittelgebirges treten in Seifen diluvialen Alters Granate (sogenannte böhmische Granate) reichlich auf. Zirkon, Spinell, Korund, Disthen, Turmalin, Olivin, Quarz, Opal, Magnetit begleiten ihn. Die Granate entstammen wohl peridotitischen Gesteinen.

Von den seifenartigen Vorkommnissen des Topases ist das von Brasilien (Minas Geraes), zum Teil mit Diamant, das bekannteste. Weißer und blauer Topas stammen nebst Chrysoberyll, Spodumen, Andalusit, Beryll, Edelturmalinen besonders aus dem Bezirk Minas Novas. Primäre Lagerstätten sind Pegmatite. Daß auch die Edel-

steinseifen Australiens Topase aller Farbenvarietäten führen, möge nur beiläufig erwähnt werden. Dasselbe gilt vom Zirkon, dessen Hauptvorkommnis die Seifen von Ceylon und die Goldsande von Nord-Carolina sind. Gemeiner Zirkon ist häufiger Gast in Trümmersedimenten, da er ein konstanter Nebengemengteil von Eruptivgesteinen ist und in manchen Zirkonsyeniten in reichlicheren Mengen auftreten kann. Der, wie wir gesehen haben, vorwiegend in Pegmatiten auskristallisierende Edel-Turmalin kommt in sehr schönen Varietäten in den Edelsteinseifen von Brasilien und Ceylon vor. Manche Quarzvarietäten, die als Halbedelsteine in den Handel kommen, entstammen gleichfalls sekundären Lagerstätten (z. B. Amethyst).

Sandförmige Monazitablagerungen sind unter anderem von der Küste Brasiliens, von Bahia und Nordamerika bekannt.

Ein hübsches Beispiel für die selektive Erhaltung beim Transport liefern auch die Nephrit- und Jadeitfundstellen. Nephrit ist ein Aggregat verfilzter Strahlsteinnadeln ($[SiO_4 \cdot SiO_2]_2CaMg_3$), das infolge seiner Textur außerordentlich zäh ist (Härte etwa 6). Von grüner bis blaugrauer, schwach durchscheinender Farbe ist er besonders bei den Chinesen als Schmuckstein beliebt, seine Zähigkeit hat ihn aber vor allem als Werkzeug (Beil usw.) frühzeitig geeignet erscheinen lassen. Wahrscheinlich ist er hierbei meist aus Geröllen oder Geschieben gewonnen worden, wenigstens hat man in der neueren Zeit lange die prähistorischen Werkzeugfunde und die Geröllfunde gekannt, ehe in Europa anstehender Nephrit (Alpen, Schlesien, Harz usw.) aufgefunden wurde.

Jadeit ist ein ganz ähnliches, zähes Pyroxenaggregat von der Zusammensetzung $[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na}$. Er wird heute noch zum Teil aus sekundären Lagerstätten gewonnen (z. B. am Fluß Uru in Ober-Birma).

Bei der Verwitterung und Verfrachtung von Material basischer Eruptivgesteine bleiben oft auch die Erze oder Edelmetalle zunächst erhalten. Hohes spezifisches Gewicht sondert sie bei der Ablagerung von den übrigen Mineralien aus. Besonders die Brandungswellen des Meeres können eine ziemlich reinliche Scheidung verursachen.

So sind kleine Vorkommnisse von Titaneisenerzsanden und Magnetitsanden recht häufig.

Der spezifisch schwere, chemisch beständige Zinnstein wird am Mount Bischoff in Tasmanien aus Verwitterungsrückständen, in Malaya aus Flußablagerungen und marinen Seifen gewonnen (siehe Seite 532). Das hohe spezifische Gewicht ist einem Transport ungünstig, deshalb die hohe Anreicherung im Verwitterungsdetritus. Einmal im Fluß, sondert er sich bald von leichteren Mineralien ab. Außerdem sind die pneumatolytisch veränderten Granite der primären Lagerstätte häufig schon zersetzt, so daß große Massen abgetragen werden.

Wolframit, Turmalin und Magnetit bleiben mit Zinnstein vergesellschaftet, Quarz, Muskowit, Hornblende, Topas, Sapphir, Scheelit und etwas Gold sind daneben oft noch gefunden worden. Große Bedeutung haben besonders die Zinnseifen der Malakka-Halbinsel und der Inseln Bangka und Billiton.

Weitere Zinnsteinseifenvorkommnisse liegen in Siam, China, Portugal (Miranda am Duro), Queensland (Herberton, Cooktown, Stanthorpe), Neu Süd Wales, Westaustralien (Pilbara Feld, Greenbushes mit Tantalo-Niobaten und Antimon-Tantalo

Niobaten als Begleitmineralien), Alaska, Swaziland und Rhodesia in Südafrika, Nigeria. — Daß die Edelmetalle zu einem großen Teil aus Seifen gewonnen werden, ist schon im vorhergehenden Kapitel bemerkt worden.

Die Goldseifen enthalten gediegen Gold als einziges Goldmineral. Eine lokale Anreicherung, die wohl oft rein mechanische Ursachen hat, ist häufig. Doch ist nicht ausgeschlossen, daß auch etwas gelöstes Gold aus den Flüssen wieder abgeschieden wurde. Goldwäschereien sind zu Zeiten an sehr vielen Flüssen (z. B. Rhein und manchen Nebenflüssen) in Betrieb gewesen. Neben staubfeinen Körnern und Blättchen sind in Amerika und Australien große Massen bis zu über 50 kg Gewicht gefunden worden. Technisch wichtig sind die Goldseifen Californiens, Oregons, Alaskas in Nordamerika, von Victoria, Neusüdwales, Westaustralien, Tasmanien (bei Moliagul Goldgerölle von 71 kg, bei Ballarat mehrere von 36—69 kg) und von Neuseeland. Meist ist Gold mit Quarz und anderen Mineralien sekundär vergesellschaftet, auch mit Platin, Monazit usw., wenn diese auf der primären Lagerstätte vorkommen. Die sibirischen Seifen besitzen einen Goldgehalt von ca. 4 g pro Tonne, was schon hoch erscheint (australische im Durchschnitt $^1/_2$—4 g, selten lokal 15 g). Im Amurbecken sollen 6—10 g, ja bis 23 g pro Tonne gefunden werden. Korea, russisch Turkestan, China, Indien, Kongogebiet bauen zur Zeit Ablagerungen von geringer Bedeutung ab. Alte goldhaltige Seifen, nun zu Konglomeraten verfestigt, kommen in Süddakota (Black Hills) und an manchen anderen Orten vor. Fraglich ist die Entstehung des Goldgehaltes in den Konglomeraten am Witwatersrand in Transvaal.

Die Platinseifen liegen in Gebieten peridotitischer Gesteine, die für Platin wohl primäre Lagerstätte sind. Im Eisenplatin ist häufig etwas Iridium, Osmium, Ruthenium, Palladium, Rhodium und Kupfer enthalten. Osmiridium kommt daneben vor. Besonders reich an Osmium und Iridium ist das Platin der columbischen Seifen.

Im Ural sind drei Hauptvorkommnisse zu unterscheiden: Gegend von Nischni Tagilsk, Gegend der Kreise Goroblagodatsk und Bissersk, sowie des Pawdinskischen Kreises. Bei Nischni Tagilsk hat man zur Seltenheit Gerölle von 1 kg Gewicht gefunden. In Columbia ist Platin oft noch mit Chromit verwachsen. Die Hauptseifen liegen zwischen dem Quellgebiete von Rio Atrato und Rio San Juan. Nebenprodukt auf Goldseifen ist Platin in Californien und Oregon (Nordamerika). Im Tulameenflußgebiet von Britisch Columbien ist das Verhältnis von Platin zu Gold in den Seifen wie 1 : 3. Untergeordnet ist das Vorkommnis in Brasilien.

Systematisch werden die Edelseifen (oder die Seifen kurzweg) in eluviale (Verwitterungsrückstände ohne erheblichen Transport), fluviatile (Flußablagerungen), marine (Aufbereitung und Ablagerung im Meer) und glaziale (durch Gletscher verfrachtete) eingeteilt. Aeolische Edelseifen (durch Wind verfrachtet) sind von West-Australien bekannt.

Hinsichtlich der gewöhnlichen, weiter verbreiteten Trümmersedimente genügen hier wenige Bemerkungen. Da ist vor allem daran zu erinnern, daß die losen Ablagerungen mit der Zeit eine Verfestigung erfahren, indem ein Zement sich ausscheidet, das die einzelnen Teilchen untereinander verbindet. Die Gesamtheit dieser Prozesse wird als Diagenese (Fossilisationsprozesse) bezeichnet. Sie gehören zu den chemischen Vorgängen der zementationssedimentären Mineralparagenesen. Sind die Bestandteile kolloider Natur (Ton), so kann ohne weiteres eine Alterung eintreten, die zur partiellen Kristallisation führt und den Partikelchen Zusammenhalt gibt. Aber es kann auch

jede in Wasser lösliche Substanz als Zement wirksam sein, sei es, daß die Lösungen von außen kommen, sei es, daß die überall vorhandene Bergfeuchtigkeit und innere Wasserzirkulation die Substanzen aus dem Gestein selbst löst und als Zement wieder absetzt. Solche Substanzen sind vor allem SiO_2, $CaCO_3$, Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd, aber auch Calciumphosphat, Calciumfluorid, Bariumsulfat, Pyrit usw. Manchmal üben bereits die überlagernden wässerigen Lösungen, aus denen der Detritus sich abgesetzt hat, eine verändernde Wirkung aus. Anderseits werden marine Sedimente, die ausgeschiedenes Salz beherbergen, unter dem Einfluß von Süßwasser (salzarmem Wasser) entsalzt (Salzpseudomorphosen, die aus Sand bestehen, sind in ursprünglich marinen Sedimenten häufig.)

Bei den nachträglichen Kristallisationsprozessen in Sedimenten lassen sich zwei Fälle unterscheiden. Erstens: Die Kristalle wachsen, indem sie die Körner umschließen. So kennt man beispielsweise von Fontainebleau bei Paris rhomboedrisch ausgebildete Calcitkristalle in Sanden, die eine so große Menge von Quarz-Sandkörnern enthalten, daß sie wie Pseudomorphosen von Quarz nach Calcit aussehen. Ähnliche Kristalle von den Badlands S. Dakotas in Amerika enthalten rund 40% Calcit und 60% Sand. Gipskristalle enthalten in der Astrachansteppe bis zu 50% Sand und Ton eingeschlossen, Barytkristalle von Kharga (Ägypten), Oklahoma und anderen Orten ebenfalls. Auch Fluorit ist in derartigen einschlußreichen Zementierungskristallen bekannt. Zweitens: Dieselben Kristalle, sowie viele andere sekundär gebildete, können auch ganz einschlußfrei sein, trotzdem sie in allerdings noch mehr oder weniger losem Gestein entstanden sind. Es muß dann angenommen werden, daß sie beim Wachstum die Körner vor sich weggeschoben haben.

Auch wenn das Bindemittel aus den Mineralien selbst stammt, läßt sich die Verkittungsmasse zuweilen vom ursprünglichen Kern unterscheiden, z. B. wenn zwischen Zentralkorn und angesetzter Hülle die ursprüngliche Oberflächenschicht erkennbar bleibt, weil das Korn von einer Haut feinsten Staubes umgeben war (z. B. Kristallsandstein aus Hauptbuntsandstein vom Königstuhl bei Heidelberg). Das Zement von SiO_2, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ und Ton bleibt oft amorph. Die Fossilisation der Sedimente wird durch tektonische Beanspruchung mit all ihren Begleiterscheinungen außerordentlich begünstigt.

Die Haupteinteilung der klastischen Sedimentgesteine wird nach der Korngröße vorgenommen.

1. Psephite (Korn über Erbsengröße)	eckige Bruchstücke: Agglomerate; durch Zement verkittet: Breccien, runde Bruchstücke: Schotter, Kiese; durch Zement verkittet: Konglomerate oder Nagelfluh.

Wasser oder Eis sind Transportmittel (fluviatile Bildungen, Deltabildungen und Küstenbildungen, glaziale Ablagerungen). Gehängeschutt

und Gehängebreccien sind wenig verfrachtete Ablagerungen an Gehängen. Bodenbreccien und Bodenkonglomerate haben gleichfalls kaum einen Transport erlitten. Die zusammengetragenen Bruchstücke der Psephite sind unfertig verwitterte Gesteinsbruchstücke ganz verschiedener Mineralparagenesen. Das Bindemittel ist bald kieselig, bald tonig, kalkig oder limonitisch.

II. Psammite: Sande, Arkosen und Sandsteine (Korngröße zwischen Erbsengröße und Staubgröße).

Hier ist als widerstandsfähiges und als weitest verbreitetes Mineral Quarz angereichert (oft bis weit über 90%). Daneben treten etwa Feldspat und Glimmer in den sekundären Ablagerungen unfertig verwitterter Gesteine in größeren Mengen mit anderen Silikaten auf (sogenannte Arkose-Sandsteine).

Klemm nennt als hauptsächlichsten Mineralbestand der Psammite: Quarz, Feldspat, Glimmer, Eisenerz, Zirkon, Rutil, Apatit, Turmalin, Granat, Titanit, Augit, Hornblende, amorphes SiO_2, Glaukonit, Karbonate (meist als Verkittungsmaterial), Ton. Feldspate und femische Silikate sind fast immer teilweise zersetzt.

Sande haben sich aus Wasser oder Luft abgesetzt, zum Teil sind sie im weiteren Sinne des Wortes glazialen Ursprungs. Die Dünensande von Holland (aeolische Produkte) enthalten nach *Retgers* folgende mikroskopisch erkennbaren Mineralien: Quarz, Granat, Augit, Hornblende, Turmalin, Epidot, Staurolith, Rutil, Zirkon, Magnetit, Ilmenit, Orthoklas, Calcit, Apatit. Untergeordnet sind Plagioklas, Cordierit, Titanit, Sillimanit, Cyanit, Korund, Spinell. Quarz macht 90—95% aus. Natürlich ist ein derart sekundärer Mineralbestand zunächst von der Zusammensetzung der Ursprungsgesteine, also dem Einzugsgebiet der Transportmittel, dann von der Art der Verwitterung und schließlich von der Art des Transportes und den Verhältnissen bei der Ablagerung abhängig. Ein anthigenes, in einzelnen marinen Sandsteinformationen weitverbreitetes Mineral ist der Glaukonit. Es ist ein grünliches, wohl meist amorphes Kaliumferrisilikat. Häufig sind organische Bestandteile Ursachen der Glaukonitbildung. Aber Glaukonit tritt auch in selbständigen, länglich-runden Körnern oder als Imprägnation in anderen Mineralien auf und ist dann zum großen Teil während und nach der Verfestigung aus Alkalien, $Fe(OH)_3$ und SiO_2 neugebildet worden. Daneben können lokal sehr viele Mineralien im Laufe der Zeiten durch innere Umsetzungen neugebildet werden. Als Bindemittel in den Kalksandsteinen treten Ton, Limonit, Kalk, Dolomit, Glaukonit, SiO_2, Baryt besonders häufig auf. Der Kalkgehalt ist in den Kalksandsteinen oft während der Sedimentation gebildet worden. Mannigfache Muschelreste und Calcitskelette (Echinodermen usw.) führen zum Typus Muschelsandsteine über. Barytsandsteine sind nicht zu selten, es sind solche mit 28—50% $BaSO_4$ beschrieben worden. Auch Calciumphosphat und Fluorit können Bindemittel sein (z. B. Perry County (Tennessee), Kursk in Rußland, Elginshire in Schottland).

Eine eigenartige Stellung als rein aeolisches Produkt nimmt der Löß ein. Da er ein Sediment atmosphärischer Suspensionen ist, die durch Wind verfrachtet wurden, ist eine Trennung der löslichen und unlöslichen Bestandteile nicht erfolgt. Neben feinem Sand und Tonkörnchen ist bis 30% Calcit vorhanden. Ungeheure Verbreitung besitzt der Löß in China und in Nord- und Südamerika. In Europa ist er

häufig an die ehemaligen Vergletscherungsgebiete gebunden. Durch Auslaugung des Kalkes bei weitergehender Verwitterung verlehmt er.

III. Pelite sind aus feinstem Detritus (Schluff, Staub und Ton) aufgebaut. Das Material entstammt dem am weitesten fortgeschrittenen Stadium der Verwitterung. Toniger Schlamm, Ton sind unverfestigt, Schieferton und Tonschiefer verfestigt. Hauptmineral ist tonige, ursprünglich kolloidal amorphe Substanz, die leicht altert und zu Neubildungen Veranlassung gibt. Im Süßwasser werden Ton und Sand auf Grund ihrer verschiedenen Korngröße meist getrennt sedimentiert. Gelangen Suspensionen beider in das Meer, so findet durch Aussalzen der feinsten Bestandteile (siehe Seite 436) oft gemeinsame Sedimentierung statt.

Den Ursprungsgesteinen gegenüber ist das tonige Ablagerungen erzeugende Material angereichert an: H_2O, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2; aber verarmt an FeO, CaO, Na_2O, MgO, K_2O. Die kolloidalen Tonsubstanzen vermögen jedoch absorptiv wieder Stoffe aufzunehmen, besonders K_2O, auch MgO. Diese Absorption scheint beim Altern bis zu einem gewissen Punkt fortzuschreiten. Schließlich wird das Verhältnis zwischen Alkalien und Al_2O_3 1 : 3 bis 1 : 2. Eisen ist fast stets in ursprünglich kolloidaler Form vorhanden. Relativ arm können die Tone an CaO und Na_2O sein. Ist Na über K vorherrschend, so ist nach den chemisch-statistischen Untersuchungen von *Linck* meist auch der Kalkgehalt ein erheblicher. Die Verwitterung des Ursprungsmateriales ist dann nicht weit fortgeschritten oder es hat bei aeolischem Transport keine weitere Auflösung stattgefunden. Auch nachträglich kann K_2O durch Na-haltige Lösungen oder Dämpfe verdrängt werden. Allothigene Rutilnädelchen, Zirkon, Granat, Apatit, kleine, halbzersetzte oder noch frische Feldspatbröckchen, Pyrit, Eisenerze, bituminöse Substanzen sind in Tonen und Tonschiefern häufig. Sehr bald entstehen bei der Alterung und Umwandlung Sericit und Chlorit, die dann neben Quarz, Karbonaten, Limonit oder Hämatit und Pyrit Hauptbestandteile der Tonschiefer werden. Die Tone können Residualtone (d. h. Verwitterungsrückstände) oder marine bezw. Süßwasserablagerungen sein. Die glazialen Tone sind das von den Gletschern zerriebene Material des Untergrundes, wobei eine Scheidung in löslichen und unlöslichen Anteil meist nicht stattgefunden hat. Die Geschiebelehme sind auch reich an Quarzkörnern.

Der durch Eisenoxyd oder Hydroxyd rotgefärbte Tiefseeschlamm der heutigen Meere, der große Areale des Meeresgrundes bedeckt, enthält sehr viel vulkanische Bestandteile. Phillipsit ist öfters als Neubildung darin gefunden worden. Alluviale Tone werden Schlick genannt. Sind sie reich an organischen Bestandteilen, so nennt man sie Faulschlamm oder Sapropel. Alauntone und Alaunschiefer sind aus FeS_2-reichen Tonen entstanden. Durch Oxydation und Umsetzungen bilden sich darin Eisenvitriol, Gips, Alaun (z. B. Loosen in Mecklenburg und Bonn).

Die Tongesteine gehen bei gleichzeitigem Absatz gelöster Substanzen wie Karbonate oder Salze in die Ausscheidungssedimente über. Zwischenstufen sind die Mergel und Salztone.

Gemischt vulkanisch-sedimentärer Entstehung sind die vulkanischen Aschen mit den gröberen Auswurfsubstanzen einer vulkanischen Eruption

(Rapilli, Lapilli, Bomben, Schlackenfetzen). Durch Diagenese entstehen die Tuffe. Die bei der vulkanischen Explosion emporgeschleuderten Partikel (bereits ausgeschiedene Kristalle, Lavafetzen, Trümmer der durchbrochenen Gesteine usw.) werden aus der Luft oder bei submariner Bildung aus dem Wasser abgesetzt. Im letzteren Falle vermischen sie sich direkt mit dem gewöhnlichen sedimentären Material.

c) Ausscheidungssedimentäre Mineralbildungen

Die Gruppen der Erdalkali-Karbonatgesteine, Eisengesteine, Kieselgesteine und Salzgesteine sind von sehr verschiedener Entstehung. Ein Großteil der Gesteine ist mindestens teilweise unter der Mitwirkung der Organismen entstanden (organogene Entstehung), nur die Gruppe der Salzgesteine umfaßt ausschließlich chemische Präzipitate (rein minerogene Bildungen).

Die gemischt organogen-minerogenen oder rein organogenen Mineralparagenesen, deren komplizierte und interessante Bildungsgeschichte in der Gesteinskunde ausführlich besprochen wird, mögen hier nur beiläufig erwähnt werden. Muscheln, Schnecken, Korallen, Foraminiferen, Kalkalgen und viele andere Lebewesen besitzen die Fähigkeit, aus Lösungen kohlensauren Kalk als Gerüste oder Gehäuse auszuscheiden[1]).

Durch Ablagerung von Kleingehäusen oder durch das Wachstum der Korallenriffe und das Absterben der unteren Partieen entstehen gesteinsartige Ca-Karbonatparagenesen. Ca geht, wie wir gesehen haben, bei der Verwitterung als Karbonat in Lösung. In wässerigen Lösungen, die zugleich gelöstes CO_2 im Überschuß besitzen, wird bedeutend mehr Kalk gelöst. Nach *Kendall* beträgt in destilliertem Wasser bei 25° die Löslichkeit von Calcit 14,33 mg im Liter $= 14{,}3 \cdot 10^{-5}$ Gramm-Mole. Bei 50° sind es 15,04 mg $= 15{,}0 \cdot 10^{-5}$ Gramm-Mole, bei 100° 17,79 mg $= 17{,}8 \cdot 10^{-5}$ Gramm-Mole. Ist die wässerige Lösung unter dem Druck von einer Atmosphäre an CO_2 gesättigt, so vermag sie bei 25° 1100 bis 1300 mg $CaCO_3$ im Liter aufzulösen, also fast 100 mal mehr als reines Wasser. Man wird in solchem Wasser Gleichgewicht zwischen CO_2, H_2O, H_2CO_3, H, HCO_3 vorfinden, ein teilweise dissoziiertes leichtlösliches Bikarbonat $CaH_2(CO_3)_2$ wird gebildet. Nach *Linck* vermag Meerwasser bei 17—18° 0,191 g $CaCO_3$ im Liter in Lösung zu behalten. Im Mittel beträgt der $CaCO_3$-Gehalt in Meerwasser 0,121 g pro Liter. Meerwasser ist also an $CaCO_3$ nicht gesättigt, woraus folgt, daß eine gewöhnliche Fällungsausscheidung unter normalen Verhältnissen nicht stattfinden kann. Sobald Lebewesen vorhanden sind, wird der CO_2-Gehalt und dadurch auch der Karbonatgehalt (doppelte Umsetzung mit $CaSO_4$) außerordentlich erhöht. So kann der Ca-Gehalt dem Meerwasser ständig

[1]) Heute nimmt man teilweise auch an, daß Bakterien als Kalkabscheider fungieren.

als Karbonat entzogen werden. Ob immer Organismen als Zwischenträger fungieren, bleibe dahingestellt, möglich scheint in faunistisch reichen Meeren durch bloße Steigerung des CO_2-Gehaltes auch eine direkte Ausfällung. Die Kristallform der Ausscheidung ist die des Aragonites oder Calcites. Häufig entsteht bei erster Ausfällung Vaterit. Die instabilen Modifikationen werden im Laufe der Zeit in die stabile (Calcit) umgewandelt.

Chemisch läßt sich Aragonit von Calcit nach *Meigen* wie folgt unterscheiden: Gepulverter Aragonit mit Kobaltnitratlösung gekocht wird lilafarbig, Calcitpulver bleibt zunächst farblos und wird erst bei längerem Kochen schwach bläulich gefärbt. In Ferrosulfatlösungen gibt Calcit einen gelben Niederschlag von $Fe(OH)_3$, Aragonit einen dunkelgrünen von $Fe(OH)_2$.

Die im Meer in die Tiefe sinkenden karbonathaltigen Schalen und Baugerüste werden partiell wieder aufgelöst. Umsetzungen finden statt, die oft zu einem großen Teil die organischen Strukturen zerstören. Auf dem heutigen Meeresgrund ist nach den Tiefseeforschungen der Kalkgehalt im Mittel folgender:

Weniger als 500 Faden Tiefe	86,04%	2000—2500 Faden Tiefe	46,73%
500—1000 „ „	66,68%	2500—3000 „ „	17,36%
1000—1500 „ „	70,87%	3000—3500 „ „	0,88%
1500—2000 „ „	69,55%	3500—4000 „ „	0%

Der Diatomeenschlamm enthält ca. 22,96% $CaCO_3$, der Globigerinenschlamm 64,47%, der Pteropodenschlamm 79,25%. Im Pteropodenschlamm (mit im Mittel geringster Tiefe) ist Aragonit Hauptmineral. Riffartig wachsen die Korallenbänke.

In einfacher Weise vermögen Pflanzen (Moose, Algen usw.), besonders im Süßwasser, Kalk aus bikarbonathaltigen Lösungen auszufällen. Sie entziehen den Lösungen CO_2, die dadurch an $CaCO_3$ übersättigt werden.

Die gesteinsmäßige Kalkbildung ist somit zu ihrem Hauptteil ein Werk der Organismen. Kalkmaterial vermischt sich aber mit pelitischem Material und erzeugt so alle möglichen Zwischenglieder zwischen Ton und reinem Kalkstein (mergelige Gesteine). Quarz, Zirkon, Turmalin, Rutil, Magnetit, Muskowit, Orthoklas, Plagioklas, Anatas, Brookit, Chlorit, Staurolith, Granat, Apatit, Ilmenit, Korund werden gelegentlich als allothigene Gemengteile in Kalksteinen gefunden (nach *Cayeux*). Alkalifeldspate (z. B. in jurassischen, cretacischen und tertiären Kalken der Dauphiné, des Pariserbeckens und der Normandie, sowie in der Trias von Würzburg) scheinen hie und da authigene Bildungen zu sein. Nach den Beimengungen werden: tonige Kalke, Kalkmergel, Kieselkalke, Sandkalke, bituminöse Kalke, glaukonitische Kalke, phosphatreiche Kalke unterschieden. Die bituminösen Kalke geben beim Zerschlagen einen bituminösen Geruch, sie enthalten Gase, wie

H_2O, okkludiert (Stinkkalk). Ein Stinkkalk von Chatham Township in Canada enthält nach *Harrington* 0,016% von H_2S.

Findet sich Kalk in Form konzentrisch schaliger, sphärolithischer Bildungen, so spricht man von Oolithen oder oolithischen Kalken (Rogensteine). Sehr reich an Foraminiferenschalen und anderen organischen Skelettbildungen ist die Kreide. Die unter Mitwirkung der Pflanzen aus Süßwasser abgeschiedenen Kalke werden Kalktuffe oder Travertine genannt. Die weite Verbreitung all dieser Ablagerungen enthebt uns der Aufgabe, einzelne Fundorte zu erwähnen.

Ein Großteil der organischen Kalkgerüste enthält nicht unerhebliche Beimengungen von $MgCO_3$, in Crinoiden sind es bis zu 11%. Algen scheiden Karbonate ab mit bis zu 17% $MgCO_3$. In den Ablagerungen kann sich der $MgCO_3$-Gehalt infolge stärkerer Löslichkeit des $CaCO_3$ anreichern, das führt zu den dolomitischen Ablagerungen. Typischer Dolomit ist ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $1\,MgCO_3 \cdot 1\,CaCO_3$. Er ist von kalter verdünnter Salzsäure im Gegensatz zu Calcit wenig angreifbar. Auch Dolomit ist für sich oder mit Calcit, Ton usw. gesteinsbildend.

Die Entstehung der dolomitischen Ablagerungen ist noch nicht ganz geklärt, wenn auch durch die Untersuchungen von *Linck* neue wertvolle Gesichtspunkte in die Problemstellung hineingetragen worden sind.

Unter gewissen Umständen kann sich, wie *Linck* gezeigt hat, ein der Dolomitzusammensetzung entsprechendes gemischtes Salz direkt aus dem Meerwasser ausscheiden. Bei leichter Erhitzung wandelt es sich in Dolomit um. *Klement* stellte magnesiumkarbonatreiche Mischungen her, indem er bei höherer Temperatur auf Aragonit konzentriertes Meerwasser wirken ließ, diese Gemische können sich weiterhin in Dolomit umlagern. Eine direkte Ausfällung im richtigen Verhältnis scheint aber nach allem kaum häufig zu sein. In der Hauptsache werden dolomitische Ablagerungen als sekundäre metasomatische Anreicherungen von $MgCO_3$ in $MgCO_3$-haltigem Kalkstein zu deuten sein. In diesem Sinne wird bereits das Mg-haltige Meerwasser wirken können. Das ergibt sich daraus, daß manche Korallenriffe in der Tiefe dolomitisiert sind.

Eingehend wurde von *Judd* das Korallenriff des Atolles von Funafuti untersucht. Eine Abhängigkeit des $MgCO_3$-Gehaltes von der Tiefe, also auch dem Alter der Abscheidung, ist deutlich erkennbar. Sie zeigt, daß die $MgCO_3$-Anreicherung sekundär unter dem Einfluß des Meerwassers entstanden ist.

Tiefe in Fuß	% $MgCO_3$	Tiefe in Fuß	% $MgCO_3$
4	4,23	295	3,6
13	7,62	400	3,1
15	16,4	500	2,7
20	11,99	598	1,06
26	16,0	640	26,33
55	5,85	698	40,04
110	2,11	795	38,92
159	0,79	898	39,99
200	2,7	1000	40,56
250	4,9	1114	41,05

Die Erscheinung ist jedoch durchaus nicht allgemein, und in den Kalkablagerungen der heutigen offenen Meere scheint ein Dolomitisationsprozeß nicht in weitgehendem Maße stattzufinden. Eine Konzentration des Salzgehaltes in abgeschlossenen Meeren infolge von Verdunstung wird aber den Umwandlungsprozeß beschleunigen. Wahrscheinlich gilt derartige Bildungsweise für manche natürlichen Dolomite. Selbstverständlich können auch nachträglich Mg-haltige Lösungen Kalke metasomatisch in Dolomit umwandeln.

Die Sideritbildung ist wohl wie die Magnesitbildung zumeist metasomatischer Natur (siehe auch Seite 551). Hingegen sind Raseneisenerze, Sumpf-, See- und Wiesenerze gemischt organogen-minerogenen Ursprungs.

Wasser, das aus Verwitterungsrückständen fließt, führt immer etwas Eisen, Mangan, Kalk, Magnesia, Tonerde und Alkalien neben Kohlensäure, Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure. Eisen findet sich vorwiegend, Mangan fast ständig in der Oxydulform. Luftsauerstoff kann oxydierend wirken, wenn organische Bestandteile fehlen. Wird gleichzeitig CO_2 abgegeben, so scheidet sich die Hauptmasse des Eisens als Oxyd oder Hydroxyd mit SiO_2, P_2O_5, As_2O_3 gleichzeitig mit der Sedimentation des Schlammes aus. Nach *Vogt* folgt Mangan besonders als MnO_2 oder Hydroxyd später nach, und den Schluß bilden die Erdalkalikarbonate. Das wäre eine rein minerogene Ausscheidung. Häufig aber wird Reduktion durch organische Substanzen eintreten, es können $FeCO_3$ und $MnCO_3$ gleichzeitig abgeschieden werden. Eine große Rolle scheint nach *Aschan* die Humussäure zu spielen. Es bildet sich zuerst lösliches Ferrohumat, das in Ferrihumat übergeht und abgeschieden wird. Ferrihumat selbst wird von verschiedenen Organismen zersetzt und in Eisenoxyd übergeführt. Bedenkt man noch, daß Limonit und Eisenkarbonat direkt als Verwitterungsrückstände in der Oxydationszone entstehen, so ergibt sich die sehr gemischte minerogen-organogene Bildung der hierher gehörigen Eisenerzlager.

Die heute gebildeten See- und Wiesenerze enthalten bald sehr wenig, bald bis zur Hälfte Mangan. Häufig besitzen sie oolithische Struktur. Weitverbreitet sind sie in Finnland. Auch aus Norwegen (manganreich z. B. Glitrevand bei Drammen), Rußland, Holland, Nordamerika, Afrika, Australien usw. sind sie bekannt. Limonit ist das wesentliche Eisenmineral, Eisenspat ist selten. Ein Gehalt an Phosphorsäure ist charakteristisch.

Den feinkörnigen oolithischen Eisenerzen oder Minetten kommt vielleicht eine ähnliche Entstehung zu (Minette-Gebiet von Lothringen und Luxemburg; Altenbeken-Langeland, Bonenburg, Welda-Volkmarsen, Harzburg usw. in Norddeutschland; vom Wesergebirge; von Kressenberg und Sonthofen in den bayrischen Alpen; Cleveland und Lincolnshire-Northamptonshire in England; Clinton in Nordamerika). Doch herrscht auch vielfach die Ansicht, daß diese wirtschaftlich so bedeutenden Eisenerzlager metasomatischen Ursprungs seien. Große Ausdehnung besitzen die Eisenerzlager der Vereinigten Staaten von Nordamerika am Lake superior (Mesabi, Vermilion [Minnesota]; Marquette, Menominee, Gogebic [Michigan]). Man nimmt an, daß sie als hydrochemische Ausscheidungen nach Zersetzung basischer Ergußgesteine entstanden

sind (Sideritkieselschiefer und Greenalithschiefer). Sekundäre Umbildungen dieser archäischen bis praekambrischen Lager sind häufig [1]). Den metamorphen Lagerstätten angehörig sind ähnliche Lager in Brasilien, wo Eisenglimmerschiefer, Itabirite, entstanden. Eisenoxydul-, Eisenoxydoxydul-, Eisenoxydsilikate, Eisen-Tonerde- und Eisen-Magnesiumtonerdesilikate kommen in sedimentären Eisenerzlagern öfters vor.

Thuringit (Schmiedefeld in Thüringen), Chamosit (Wallis; Maderanertal in der Schweiz; Böhmen). Greenalith (Mesabi-Distrikt, Nordamerika) sind eisenreiche Chlorite, ähnlich wie Cronstedtit und Klementit. Sie entstanden wohl bei der kristallinen Umwandlung amorpher, gelartig entstandener Eisenmagnesiumsilikate. Glaukonit seinerseits kann in Limonit umgewandelt werden. Die grobkörnig oolithischen Bohnerze stellen vorwiegend Verwitterungsrückstände dar. In den Kohleneisensteinlagern und Toneisensteinlagern ist $FeCO_3$ wesentliches primäres Erz. Tritt es in konkretionärer Form auf, so spricht man von Sphärosideriten. In Westfalen, im Becken von Münster, in England und Schottland werden derartige Lagerstätten ausgebeutet. Manganerzablagerungen, die den See-, Sumpf- und Wiesenerzen analog sind, werden von mehreren Lokalitäten beschrieben (Breslau; ferner Kutais und Nicopol in Rußland: Mündungsgebiet des Amazonenflusses). Bahaltiger Psilomelan ist zumeist Haupterz, daneben treten etwa Pyrolusit und Hausmannit auf (Strullos auf Cypern; Coquimbo und Carrizal in Chile). Eine Tiefseebildung soll der baryumreiche Psilomelan von Čevljanovič in Bosnien sein. Rückstandssedimentartigen Charakter besitzen die Manganerzlager von Batesville in Arkansas.

Den Kalksteinbildungen entsprechen die Bildungen der Kieselgesteine. Es gibt eine Reihe von Lebewesen, wie Algen und Diatomeen, die zum Aufbau ihrer Gerüste dem Wasser SiO_2 entziehen. Die Diatomeenpanzer bestehen zu einem großen Teil aus wasserhaltigem, amorphen SiO_2. Radiolarien- und Diatomeenschlamm ist auf dem Grund der heutigen Meere häufig anzutreffen. Durch Verfestigung und Umwandlung entstehen die Kieselschiefer, Lydite, Radiolarienhornsteine usw. Infusorienerde oder Kieselgur tritt im Gebiet der Torfbildungen auf (beispielsweise Lüneburger Heide, Berlin, Laacherseegebiet, Altenschlirf im Vogelsberg, Kleinsaubernitz in der Lausitz, Hainspach und Franzensbad in Böhmen). In der Braunkohlenformation findet sich die Diatomeenerde oft als sogenannter Polierschiefer oder Tripel, beispielsweise bei Bilin in Böhmen, in der Lausitz, im Habichtswald in Hessen, in Tripolis. Süßwasserquarzite sind besonders aus dem Pariser Tertiärbecken bekannt.

Folgende schematische Figur 549 (nach *V. M. Goldschmidt*) in Form einer Dreieckdarstellung (siehe Seite 354) mag zusammenfassend

[1]) Hämatit ist das sekundär gebildete Mineral.

die chemischen Beziehungen zwischen den hauptsächlichsten Sedimenten veranschaulichen.

Die sedimentären Gesteine einer Gegend stehen in temporaler wie in lateraler (Facies!) Hinsicht miteinander in genetischem Zusammenhang. Maßgebend für die Ausbildung eines Sedimentes an einem bestimmten Ort sind besonders die Verwitterungsverhältnisse im Einzugsgebiet, die Transportverhältnisse, die Verhältnisse in den Bildungsräumen in geographisch-geologischer, tektonischer und biologischer Beziehung. Für marine Ablagerung sind vor allem die Zufuhrverhältnisse, die Küstenentfernung, die Beschaffenheit und Tiefe des Meeresgrundes, seine Veränderungen, die biologischen Verhältnisse im Meere selbst von

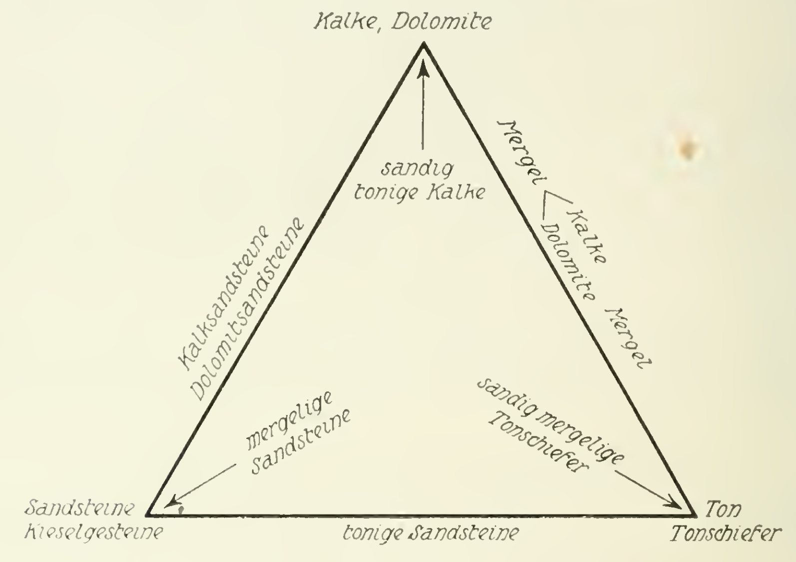


Fig. 549. Chemische Beziehung zwischen den Sedimentgesteinen.

Bedeutung. Das Studium der sedimentären petrographischen Provinzen gehört zu den reizvollsten Untersuchungen der Sedimentpetrographie. Auch diese Provinzen sind oft durch regionale Merkmale von großem Geltungsbereich ausgezeichnet (beispielsweise findet man weitverbreitet sehr glaukonitreiche Ablagerung zur Gaultzeit der Kreide). Sie werden vorwiegend klimatische und allgemeine tektonische Ursachen besitzen. Beim Studium der provinzialen Verbandsverhältnisse mariner Sedimente erweist es sich als zweckmäßig, die klastisches Material besitzenden Ablagerungen in orogene und epirogene zu trennen.

Die orogene Sedimentation findet in Geosynklinal- und Geantiklinalregionen statt, d. h. das klastische Material stammt vom werdenden Gebirge. Die ständige Faltung des Einzugsgebietes, die ständige Bewegung des Meeresbodens läßt in den Ablagerungen keine deutliche

vertikale zyklische Gliederung aufkommen. Mächtige Schichten von mehr oder weniger einheitlichem Gepräge werden gebildet. Typische Sedimente dieser Art sind der tonige Flysch in den Alpen und die mächtigen, sandig-mergeligen oder nagelfluhartigen Molassebildungen ihres Vorlandes. Die epirogene Sedimentation ist für Epikontinentalmeere, die sogenannte Schelfregion charakteristisch. Das klastische Material stammt von einem relativ starren Kontinentalblock, der weniger kontinuierlichen als diskontinuierlichen und nur epirogenetischen Bewegungen (Hebungen und Senkungen) ausgesetzt ist. Die Sedimente sind dann meist in vertikaler Richtung zyklisch gegliedert. Auf eine Transgressionsphase (Aufarbeitung des Untergrundes, Ablagerung von mehr tonigen Sedimenten) folgt eine Inundationsphase (mit Ablagerung von Sedimenten, die für tieferen Meeresgrund charakteristisch sind, d. h. Mergeln und Kalken). Sie wird in vielen Fällen durch eine Regressionsphase (Zurückweichen des Meeres, Ablagerung wieder mehr küstennaher neritischer [im Gegensatz zu bathyalen] Sedimente) abgelöst. Dabei kann das Meer soweit zurückweichen, daß die Schichten bloßgelegt werden oder der Wirkung der Brandungswellen anheimfallen. Es entsteht eine sogenannte Emersion, und wenn der Zyklus von neuem beginnt, bleibt oft eine deutliche Diskontinuitätsgrenze zwischen beiden erhalten. In dieser Weise sind viele unserer Juraablagerungen gegliedert, außerordentlich reichlich beispielsweise das Bathonien Lothringens *(Klüpfel)*. Rein chemische oder chemisch-organogene Sedimente finden sich in Vergesellschaftung beider marinen Sedimentarten, wenn sie auch häufiger unter epirogenen Bedingungen sind. Man kann sie daher mit *Arbenz* als thalattogene Sedimente den beiden anderen Bildungen angliedern.

Anhangsweise mögen noch einige mehr lokale Mineralbildungen, die unter dem Einfluß organischer Substanzen zustande kommen, erwähnt werden. Eine Reihe von Bakterien verarbeiten Schwefelwasserstoff unter Zuhilfenahme von Luftsauerstoff.

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + S_2$$

Schwefeltröpfchen werden im Innern der Zellen abgeschieden, sind aber nur ein Zwischenprodukt zur H_2SO_4-Bildung:

$$S_2 + 3\,O_2 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4.$$

Die gebildete Schwefelsäure wird nach *Düggeli* durch vorhandene Karbonate neutralisiert und als Sulfat abgeschieden, z. B.

$$H_2SO_4 + CaH_2(CO_3)_2 = CaSO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Andere Bakterien und auch Algen reduzieren H_2SO_4 zu H_2S, ein Vorgang, der in der Natur von großer Bedeutung ist. Wieder andere, sogenannte denitrifizierende Bakterien oxydieren mit Hilfe des an Stickstoff gebundenen Sauerstoffes Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure. Schwefel direkt abscheiden können Thiobakterien, die Thiosulfate oxydieren, etwa nach der Gleichung.

$$Na_2S_2O_3 + O = Na_2SO_4 + S.$$

Inwieweit diese Prozesse für natürliche Ablagerungen in Betracht kommen, ist noch unentschieden.

Mehr unmittelbarer Art ist die Reduktionswirkung verfaulender und verwesender organischer Stoffe. FeS_2 als Pyrit oder Markasit wird häufig so aus Sulfatlösungen gebildet. Rezente Bildungen dieser Art sind z. B. von *Forchhammer* an der Küste der Insel Bornholm, von *Loretz* in Torfen bei Franzensbad in Böhmen, von *Palla* im Moor von Marienbad beobachtet worden. In Grubenwässern mit verfaulendem Grubenholz entstehen auch andere Sulfide auf diese Weise.

Die Entstehung der Cu-Schwefelverbindungen in dem bituminösen, mergeligen Kupferschiefer von Mansfeld wird auf ähnliche Prozesse zurückgeführt. Kupferkies und Buntkupfererz sind hier in abbauwürdigen Mengen vorhanden. (Die Zufuhr des Kupfers erfolgte wohl durch vulkanische Exhalationen.) Es dürfte überhaupt der meiste Sulfidgehalt der Sedimentgesteine durch Reduktion mit Hilfe organischer Bestandteile gebildet worden sein. Sicherlich gilt dies auch für einen Teil des im Gips vorkommenden Schwefels. Auch bei der Bildung von Nitraten mögen Organismen häufig mitgewirkt und den Stickstoff geliefert haben. Im Verlauf der Zersetzung und Auslaugung der Guanoablagerungen (Exkremente von Vögeln) entstehen eine ganze Reihe typischer Mineralien, z. B.:

$(NH_4)HCO_3$ = Teschemacherit (rh.); $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ = Oxammit (rh.);
$(NH_4)_2SO_4$ = Mascagnin (rh.); $5K_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ = Taylorit;
$HNa(NH_4)PO_4 \cdot 4H_2O$ = Phosphorsalz oder Stercorit (mkl.);
$H(NH_4)_2PO_4$ = Ammoniumphosphat.

Die Lösungen vermögen den unterliegenden Kalk in phosphorsauren Kalk zu verwandeln, wobei etwa auftreten:

$HCaPO_4 \cdot 2H_2O$ Brushit (mkl.); $H_2Ca_2(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ Metabrushit (mkl.);
$2H_2Ca_5(PO_4)_4 \cdot H_2O$ Martinit (rho.); $HCa(PO_4)$ Monetit (mkl. oder trkl.);
$Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ Kollophanit.

Mit $MgCO_3$ entstehen:

$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ Bobierrit (mkl.); $HMg(PO_4) \cdot 3H_2O$ Newberyit (rh.);
$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 2(NH_4)H_2(PO_4) \cdot 8H_2O$ Hannayit (trkl.); $NH_4Mg(PO_4) \cdot 6H_2O$ Struvit.

Derartige Umwandlungen von Karbonatgesteinen findet man z. B. auf den Inseln Navassa, Sombrero, Mona und Moneta in Westindien. Auf dem Clipperton Atoll sind in gleicher Weise Trachyte, auf Martinique Andesite phosphatisiert worden. Dabei entstanden auch Al-Phosphate. Über deren gelegentliche Bildung in Sedimenten, besonders in Konkretionenform, wird später noch zu sprechen sein. Auch in Höhlen sind unter dem Einfluß von organischen Substanzen Kalke und Tone umgewandelt worden. Ein Beispiel aus der Minervagrotte des Departement Hérault in Südfrankreich hat *Gautier* beschrieben. Ein Al-Phosphat, Minervit, ist neben den Phosphaten Variscit ($Al_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) Callaïnit (mit $5H_2O$) und Richmondit (mit $8H_2O$) gebildet worden.

Vivianit $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ entsteht in Torfmooren. Der Phosphorgehalt stammt aus Muscheln oder Knochen.

Schließlich sind auch Erdöl (Petroleum), Kohlen und Bernstein organischen Ursprungs.

Von den rein chemisch sedimentären Mineralparagenesen sind die ozeanischen Salzablagerungen die bedeutendsten. Die heutigen Meere enthalten in der Regel 3,3—3,74% Salze gelöst. Der Totalgehalt ist jedoch etwas wechselnd (von 1—4%). Ziemlich konstant ist das Verhältnis der verschiedenen Bestandteile untereinander.

Folgende von der Challenger-Expedition gegebenen Daten zeigen die Verteilung der hauptsächlichsten Stoffe im Salzanteil.

	Gew.-%	Molekularzahlen			
Cl_2	55,292	7787	8633	cl_2 = 90,2	
Br_2	0,188	11		br_2 = 0,1	
SO_4	7,692	801		so_4 = 9,3	
CO_3	0,207	34		co_3 = 0,4	
Na_2	30,593	6651	6793	alk = 78,5	
K_2	1,106	142			
Ca	1,197	299	299	c = 3,5	mg = 1,0
Mg	3,725	1550	1550	fm = 18	k = 0,02
			8642		

Die Berechnung ist analog der Seite 476 mitgeteilten. Die einwertigen Ionen sind mit doppeltem Atomgewicht dividiert worden. Natürlich sind **alk**, **c**, **fm** jetzt nicht als Oxyde aufzufassen, was aber hinsichtlich der molekularen Werte keine Rolle spielt. $\mathbf{cl_2}$ ist Cl_2 im Verhältnis zu der Summe **alk** + **c** + **fm** + **(al)** = 100; $\mathbf{br_2}$, $\mathbf{so_4}$, $\mathbf{co_3}$ sind die entsprechenden Zahlen für Br_2, SO_4 und CO_3.

$\mathbf{cl_2}$ beträgt mehr als 90% der Anionen, **alk** mehr als 78% der Kationen. **k** ist sehr klein, die Na-Vormacht also groß. Ein Vergleich mit den Zahlen der Eruptivgesteine zeigt die durchaus anderen Verhältnisse. Es ist $Cl_2 \gg SO_4 > CO_3$; $Na_2 \gg Mg > Ca > K_2$.

Interessante Fragestellungen ergeben sich, wenn der Salzgehalt des Meerwassers mit dem Salzgehalt der Flüsse verglichen wird. Der letztere ist natürlich stark wechselnd, *Clarke* hat aus vielen Analysen folgende Mittelwerte berechnet.

	Gew.-%	Molekularzahlen			
Cl_2	5,68	800		cl_2 = 9,5	
SO_4	12,14	1264		so_4 = 15,5	
CO_3	35,15	5858		co_3 = 71	
NO_3	0,90	145		no_3 = 2	
Na_2	5,79	1259	1531	si = 23,5	
K_2	2,12	272		alk = 18,5	
Ca	20,39	5098	5098	c = 61,5	k = 0,18
Mg	3,41	1421	1421	m = 17,5	mg = ?
$(Fe, Al)_2O_3$	2,75	212	212	al = 2,5	
SiO_2	11,67	1945	8252		

Zu bemerken ist, daß die dreiwertigen Oxyde nicht getrennt sind, die Zahl **fm** also nur Mg angibt (**m**) und Fe in **al** enthalten ist (es ist mit einem mittleren Molekulargewicht zwischen dem von Fe_2O_3 und Al_2O_3 dividiert worden). Aus diesen Zahlen geht zunächst nochmals hervor, welche Stoffe bei der Verwitterung besonders gelöst werden. Man sieht, wie auch SiO_2 (meist als Sol) in Lösung gehen kann. In Fluß- und Seewasser ist somit im allgemeinen

$$CO_3 \gg SiO_2 > SO_4 > Cl_2 > NO_3;\ Ca \gg Mg > Na_2 > K_2.$$

Vergleicht man die Reihenfolge mit der im Meerwasser:

$$Cl_2 \gg SO_4 > CO_3 > SiO_2 > NO_3;\ Na_2 \gg Mg > Ca > K_2,$$

so erkennt man ganz wesentliche Unterschiede, trotzdem das Meer ständig von den Flüssen gespeist wird. Einige dieser Unterschiede sind nach den früheren Bemerkungen leicht verständlich. SiO_2 und $CaCO_3$ werden besonders von den Lebewesen aufgenommen und später als organogen-minerogene Ablagerungen ausgeschieden. Kali (**k** ist in Meerwasser 0,02, in Flußwasser 0,18) wird von den kolloidalen, sedimentierten Tonsubstanzen selektiv absorbiert. SO_4 wird wohl zum Teil reduziert und bildet die Sulfide in den Sedimenten. Fraglich ist jedoch die Herkunft des hohen Cl-Gehaltes im Meerwasser. Er kann primär sein oder durch submarine vulkanische Exhalationen sich gebildet haben.

Die jährliche Gesamtzufuhr durch Flüsse wird auf $2\,735\,000 \times 10^3$ Metertonnen geschätzt, der Gesamtgehalt an Salzen in den heutigen Meeren auf $46\,188 \times 10^{12}$ Metertonnen. Aus diesen Daten hat man versucht, das Alter der Ozeane zu berechnen, wobei aber Änderungen in den Zufuhrverhältnissen nicht berücksichtigt werden können.

Außer den genannten hauptsächlichsten Stoffen sind im Meerwasser in sehr kleinen Mengen fast alle Elemente vertreten.

Jod findet sich beispielsweise in den Aschen von Tangen, Fluor ist zu 0,822 g pro m^3 im atlantischen Ozean gefunden worden. Stickstoff ist vorwiegend als Ammoniumkarbonat ein Produkt der Lebewesen, Phosphor tritt in ähnlicher Weise auf. Arsen ist von *Gautier* in Mengen von 0,01—0,08 mg pro Liter festgestellt worden, SiO_2 in Mengen von 0,2—1,4 mg. Auch Bor, Lithium, Rubidium, Caesium, Barium, Strontium, Aluminium, Eisen, Mangan wurden nachgewiesen. Nickel, Kobalt, Kupfer, Zink finden sich in Aschen von Seetangen, Pb in Korallen. Silber und Gold sind ebenso wie Radium in kleinen Mengen in Lösungen vorhanden.

Das Meerwasser ist eine ungesättigte Lösung. Bei den an der Erdoberfläche herrschenden Bedingungen kann sie über 0^0 nur dadurch gesättigt werden, daß Wasser verdunstet. Bei Abkühlungen auf Temperaturen unter 0^0 wird Meerwasser an Eis gesättigt, der Kristallisationsprozeß beginnt ebenfalls. Die Gesetze der Kristallausscheidung sind in beiden Fällen, mutatis mutandis, die gleichen wie bei der Bildung der Eruptivgesteine.

In der vereinfachten Darstellung als binäres System H_2O + Salz sind schematisch in Fig. 550 die beiden zu Gesteinsparagenesen führenden Prozesse eingezeichnet. Punkt O würde Zusammensetzung und gewöhnliche Temperatur des Meerwassers angeben. Beim Abkühlen ohne Konzentrationsänderung wird OP durchlaufen. Sobald P erreicht ist, kristallisiert Eis aus, bei weiterer Abkühlung auch die Salze. Verdunstet bei gleichbleibender Temperatur (isotherme Verdampfung) Wasser, so wird das Diagramm in Richtung OE durchlaufen, die Salze scheiden sich ihrer Löslichkeit gemäß ab. Eine einfache Ausscheidungskristallisation aus Meerwasser findet somit nur unter besonderen Bedingungen statt: in Polargegenden oder in abgeschnürten Meeresteilen, in denen die Verdunstung über die Zufuhr dominiert.

Man kennt nun eine Reihe von sogenannten ozeanischen Salzablagerungen, die unter den letztgenannten Bedingungen entstanden sind.

Die ersten Stoffe, an denen das Meerwasser bei der Verdunstung gesättigt wird, sind Calciumsulfate und Steinsalz. Beide (Calcium-

sulfat als Anhydrit oder Gips) sind im Verlauf der geologischen Epochen mehrfach ausgeschieden worden. Seltener ging die Einengung soweit, daß auch die Magnesium- und Kalisalze auskristallisierten (Kalisalzlager, Lager der Abraumsalze).

Das mächtigste Salzlager dieser Art ist das oberpermische von Deutschland und Europäisch-Rußland. Untersuchung und Abbau haben im Magdeburg-Staßfurt-Halberstädter Becken ihren Anfang genommen, dieser Typus ist der bekannteste.

Die entstandenen Mineralassoziationen wird man wiederum erst verstehen können, wenn man über die Konstitution und inneren Gleichgewichte im Meerwasser orientiert ist. Die hauptsächlich in Betracht kommenden Ionen sind auf Seite 571 hingeschrieben worden. Für die Mineralbildung kann wiederum die Dissoziation vernachlässigt werden.

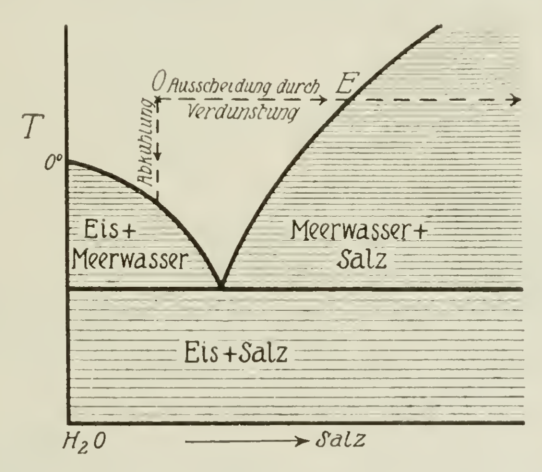


Fig. 550. Bildung rein chemischer Sedimente. Der im Text erwähnte Punkt P ist der Schnittpunkt der von O ausgehenden Vertikalen mit der Sättigungskurve.

$NaCl$, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SO_4, K_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$, KBr, $MgBr_2$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, H_2O sind die Molekelarten, aus denen der Mineralbestand hervorgeht. Die notwendig in Betracht zu ziehenden Reaktionen sind: Doppelsalzbildungen und Hydratbildungen. Die entsprechenden Gleichgewichtsbeziehungen bestimmen die Art der Ausfällung und die Kristallisationsfolge. Die wichtigsten Mineralien der Salzlagerstätten sind:

Steinsalz $NaCl$, Sylvin KCl, Anhydrit $CaSO_4$, Gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, Carnallit $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$, Kainit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, Polyhalit $2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Zunächst möge aber eine ziemlich vollständige Liste der auf den deutschen Salzlagerstätten gefundenen Mineralien, einschließlich der selteneren Borate usw. mitgeteilt werden. Zum voraus sei bemerkt, daß bei weitem nicht alle dieser Mineralien primäre Ausscheidungsmineralien sind.

Sulfatverbindungen

	$CaSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	K_2SO_4
$CaSO_4$	$CaSO_4$ Anhydrit $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Gips	Siehe: Polyhalit und Krugit	$CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$ Glauberit	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ Syngenit
$MgSO_4$	Siehe: Polyhalit und Krugit	$MgSO_4 \cdot H_2O$ Kieserit $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Reichardtit (Bittersalz), (Epsomit)	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$ Loeweit $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ Astrakanit Vanthoffit (Blödit)	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ Schoenit (Pikromerit) $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ Langbeinit (Kaliastrakanit)
Na_2SO_4	Glauberit	$3Na_2SO_4 \cdot MgSO_4$ Vanthoffit Loeweit, Astrakanit	Na_2SO_4 Thenardit $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ Glaubersalz	Glaserit
K_2SO_4	Syngenit mit H_2O	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$ Kaliastrakanit Schoenit, Langbeinit	$Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ Glaserit	—

($2MgSO_4 \cdot K_3Na(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$ Leonit.)
$2CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ Polyhalit.
$4CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2H_2O$ Krugit.

Es sind je drei Na-Mg-Sulfatverbindungen und ebensoviele K-Mg-Verbindungen bekannt, aber nur je eine Na-Ca-Verbindung, bezw. K-Ca-Verbindung.

Die Ca-Mg-Sulfate treten nur mit K_2SO_4 verbunden auf.

Chloridverbindungen

	$CaCl_2$	$MgCl_2$	KCl
$MgCl_2$	$CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ Tachhydrit	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ Bischofit	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ Carnallit

NaCl Steinsalz; KCl Sylvin.
$FeCl_2 \cdot 3KCl \cdot NaCl$ Rinneit.
Brom in Bischofit, Carnallit und Sylvin.

Sulfat-Chloridverbindungen

$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ Kainit.

Borverbindungen

$MgCl_2 \cdot 2Mg_3B_8O_{15}$ Boracit oder erdig Staßfurtit; Eisenboracit, wenn ein Teil Mg durch Fe ersetzt ist.
$MgB_2O_4 \cdot 3H_2O$ Pinnoit.
$MgB_2O_4 \cdot Mg(OH)_2$ Ascharit (? $+ H_2O$).
$2MgB_2O_4 \cdot KBO_2 \cdot 6B(OH)_3$ Kaliborit oder Heintzit.
$2MgB_2O_4 \cdot 2MgSO_4 \cdot 2Mg(OH)_2 \cdot 7H_2O$ Sulfoborit. (Zus. fraglich.)
Siehe auch Schreibweise auf Seite 305.

Varia

$2 MgCl_2 \cdot MgAl_2O_4 \cdot 2 MgO \cdot 6 H_2O$ Koenenit.
Hämatit, (Rutil) in Carnallit usw., Pyrit, Schwefel.
Magnesit in Salztonen; Coelestin.

Die Hauptmineralassoziationen sind folgende:

I. $CaSO_4$ (Anhydrit) für sich Anhydritfels, Anhydritlager.
II. $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (Gips) für sich Gipsgestein, Alabaster.
III. NaCl Steinsalz = Halit.
IV. Steinsalz + Anhydrit = Anhydrithalit.
V. Steinsalz + Anhydrit + Polyhalit ($2 CaSO \cdot MgSO \cdot K_2SO \cdot 2 H_2O$) = Polyhalit-Halit (Polyhalitregion).
VI. Steinsalz + Kieserit ($MgSO_4 \cdot H_2O$), ± Anhydrit oder Polyhalit = Kieserithalit (Kieseritregion).
VII. Carnallit + Steinsalz + Kieserit (+ etwas Anhydrit) = Hauptsalz (Carnallit-Halit).
VIII. Steinsalz + Sylvin (KCl) = Sylvinit oder Sylvinhalit.
IX. Steinsalz + Kieserit + Sylvin (± Anhydrit) = Hartsalz (kieseritischer Sylvinhalit).

Auch von diesen und den weiterhin zu erwähnenden Assoziationen sind mehrere sicherlich nicht primäre Verdunstungsparagenesen. Um auch einige von den untergeordneten Paragenesen kennen zu lernen und über den assoziativen Verband der Gesteine Aufschluß zu erlangen, seien folgende Profile mitgeteilt:

Das typische Gesamtprofil des Staßfurter Typus ist das folgende.

20—30 m rote Tone mit Anhydritknollen und Steinsalzschmitzen,
3 m Anhydritlager,
50 m Halit (Steinsalz),
1—5 m Anhydrithalit (Anhydrit mit eingesprengten Steinsalzkristallen).

5—15 m rote Salztone mit Anhydritknollen und Steinsalzschmitzen,
100—150 m sogenanntes jüngeres Steinsalz, jüngerer Halit,
40—50 m Hauptanhydritlager.

4—10 m grauer Salzton,
30—40 m Carnallit-Halit (Hauptsalz, Kalimutterlager).
Im Mittel bestehend aus 52% Carnallit, 24% Steinsalz, 14% Kieserit, 2% Anhydrit, etwas Ton und Boracit (Gewichtsprozente),
20—40 m Kieserithalit (Kieseritregion),
40—60 m Polyhalithalit (Polyhalitregion),
300—500 m Anhydrithalit (Anhydritregion), Steinsalz mit Schnüren von Anhydrit in 8—9 cm Abstand,
70—100 m Älteres Anhydritlager mit Einlagerungen von bituminösen Mergeln (Stinkstein) und mit 1 oder 2 Steinsalzlagern,
4—10 m Zechsteinkalk,
0,5—4 m Kupferschiefer und Zechsteinkonglomerat.

Das Profil ist, wie alle nachstehenden, in der normalen Abfolge mitgeteilt, die jüngste Schicht ist die oberste. Durch die beiden hori-

zontalen Grenzstriche ist eine natürliche Teilung mit teilweiser Wiederholung der Folge sichtbar gemacht. Nach der ersten Verdunstung (von unten bis zum ersten Grenzstrich) ist das Meer offenbar in das Binnenmeer wieder eingebrochen, der Verdunstungszyklus begann nochmals, führte aber nur bis zur Ablagerung des Steinsalzes. Darauf wiederholte sich der Prozeß mindestens noch einmal mit Schwankungen.

Von Profilen, die auch Einzelparagenesen erkennen lassen, seien erwähnt:

Profil im Berlepschwerk bei Staßfurt nach *Riedel*[1]) (älteres Lager). (Alle Prozentzahlen Gewichtsprozente.)

Kieseritischer Carnallithalit: Über 50 % Carnallit, 16 % Kieserit, ca. 20 % Steinsalz, etwas Anhydrit.

Hartsalz: Steinsalz, Anhydrit, etwas Carnallit und 23 % Kieserit, 28 % Sylvin.

Langbeinithalit: bis 23,6 % Langbeinit und 8,9 % Kieserit.

Loeweithalit: weniger Vanthoffit als Vanthoffithalit, etwa 5 % Loeweit.

Vanthoffithalit: Steinsalz mit bis 18 % Vanthoffit, 1,3 % Polyhalit bis 7 % Loeweit.

Grenzschicht: Steinsalz mit Polyhalit, Kieserit, Loeweit, Sylvin und Spuren von Carnallit, Vanthoffit, Langbeinit.

Kieseritischer Carnallithalit (25 m): Steinsalz mit 30—59 % Carnallit, 10 bis 17 % Kieserit, 0,5—1 % Anhydrit.

Kieserit-Carnallithalit (11 m): Steinsalz mit 15—22 % Carnallit, ca. 30 % Kieserit, 0,4 % Anhydrit.

Anhydritischer Carnallithalit (32 m): Steinsalz mit 0,8—12,9 % Anhydrit, 0,4—0,8 % Polyhalit, 2,8—13,4 % Carnallit, 0—3,8 % Kieserit

Kieserit-Halit (17 m): Steinsalz mit 3,5—4,5 % Anhydrit, 0,5—3,2 % Polyhalit, 3,6—5 % Kieserit, 2,5—5,9 % Sylvin, 0,7 % Carnallit.

Polyhalit-Halit (15 m): Steinsalz mit 0,3—3,4 % Anhydrit, 3,5—7,1 % Polyhalit, sehr wenig Carnallit und Kieserit.

Anhydrit-Halit (50 m): Steinsalz mit 2,8—7,8 % Anhydrit und ca. 0,03 % Carnallit.

Ein ähnliches Profil des älteren Lagers hat *Rühle* von Solvay in Preußen mitgeteilt.

Profil: Solvay in Preußen (älteres Lager).

Zweite Carnallit-Kieseritzone: ca. 56,5 % Carnallit, 11 % Kieserit, 24 % Steinsalz, etwas Sylvin und Anhydrit.

Dritte Polyhalitzone.

Zweite Glauberitzone.

Zweite Polyhalitzone.

Zweite Loeweit-Vanthoffitzone.

Zweite Langbeinitzone.

Kieserit-Carnallit-Halit (1. Zone): Steinsalz je 4—5 % Carnallit und Sylvin, weniger Kieserit als liegende Zone, etwas Polyhalit und Anhydrit.

Hartsalz: Steinsalz, Kieserit, Sylvin mit etwas Carnallit und Polyhalit.

Kieserit-Halit: Steinsalz, etwa 8 % Kieserit, Langbeinit, Kainit, Sylvin, Polyhalit,

Langbeinit-Halit (1. Zone): Steinsalz, Langbeinit, Polyhalit, Kieserit, Loweit.

[1]) Die Paragenesen über dem Horizontalstrich (Gesamtmächtigkeit 34 m) sind, wie wir später sehen werden, deutlich sekundär.

Loeweit-Halit (1. Zone): Steinsalz mit etwas Loeweit, Polyhalit, Langbeinit, Kieserit, Vanthoffit.

Vanthoffit-Halit (1. Zone): Steinsalz mit etwa 6% Vanthoffit, 4% Loeweit, untergeordnet Langbeinit und Kieserit.

Polyhalit-Halit: Polyhalit bis zu 9%, Glauberit und Anhydrit in geringerer Menge als in der liegenden Zone.

Anhydrit-Glauberit-Halit: Steinsalz mit Anhydrit und bis 5% Glauberit.

Anhydrithalit: Steinsalz mit 4,5—5% Anhydrit.

Profil von Glückauf-Sondershausen nach *Naumann*.

Jüngerer Halit.

Hauptanhydrit.

Salzton.

Oberes Hartsalz: ca. 60% Steinsalz, 25% Sylvin, 2,8% Kieserit, 14,7% Anhydrit, 3,9% Carnallit.

Konglomeratisches Carnallitgestein: 30% Steinsalz, 49% Carnallit, 13% Kieserit, 2,5% Anhydrit, 4% Sylvin.

Unteres Hartsalz: 63—80% Steinsalz, 5—20% Sylvin, 1—13% Kieserit, 2 bis 14% Anhydrit, 0—2% Carnallit.

Liegender Halit: Steinsalz mit etwas Ton und Anhydrit.

In einer hübschen graphischen Darstellung hat *Brunhöver* die gewichtsprozentische Verteilung der Mineralien der Kalisalzregion von Krügershall zu Teutschental bei Halle a. d. S. zum Ausdruck gebracht (Fig. 551). Ordinate ist die Profillinie (Mächtigkeit) in normaler Abfolge, Abszisse der Prozentgehalt.

Man sieht, wie nach oben Steinsalz und Anhydrit abnehmen, Kieserit und Carnallit zunehmen. Polyhalit tritt nur lokal (mit Maximum) auf. Es ist hier außerdem Tachhydrit gefunden worden, besonders charakteristisch ist die Paragenese Carnallit-Sylvin-Tachhydrit. Akzessorisch tritt im Carnallithalit Boracit kristallisiert und erdig (als Staßfurtit) auf.

Die Assoziationen sind hier etwas ausführlicher als gewöhnlich mitgeteilt worden, weil die ozeanischen Salzablagerungen mit den leicht zu realisierenden Bildungsbedingungen ein ausgezeichnetes Beispiel darstellen, in

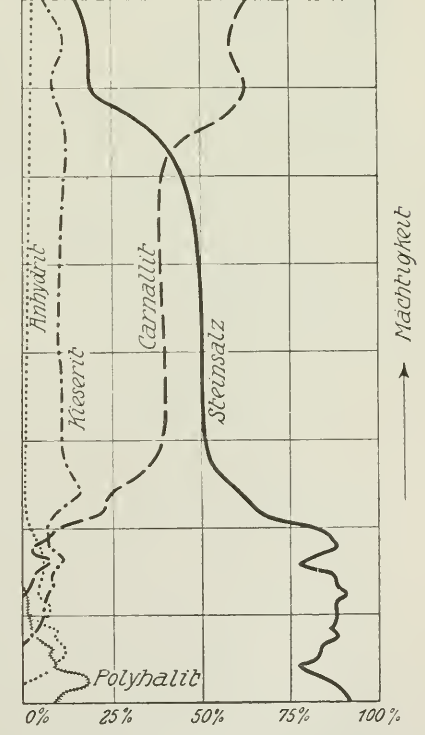


Fig. 551. Graphische Darstellung des Mineralbestandes der Kalisalzlagerstätte Krügershall zu Teutschental bei Halle (nach *K. Brunhöver*).

welcher Weise physikalisch-chemische Untersuchungen die paragenetisch-mineralogische Forschung unterstützen können.

In allen diesen Fällen ist erstes Erfordernis eine genaue und möglichst zahlengemäße (quantitative) Erforschung der natürlichen Vorkommnisse.

Nachdem schon *Usiglio* untersucht hat, was für Mineralien beim Eindampfen des Meerwassers abgeschieden werden, hat *J. H. van t'Hoff* mit seinen Schülern systematische Experimentaluntersuchungen angestellt. *d'Ans*, *Jänecke*, *Boeke*. *Erdmann*. *Precht* und andere haben die Experimente fortgesetzt. Von *Ochsenius*, *Walther*, *Stille*, *Bischof*, *Pfeiffer*. *Everding*, *Renner*, *Seidl*, *Rósza*, den Schülern von *Rinne* und *Boeke* und anderen sind die Naturvorkommuisse eingehend erforscht worden.

van t'Hoff ging an das Problem heran mit der Hoffnung, daß die Verdunstungsexperimente die Mineralbeziehungen völlig aufklären werden. Lange hat man auch trotz der Diskrepanzen durch gezwungene Annahme versucht, Experiment und Naturbeobachtung direkt in Übereinstimmung zu bringen. Erst durch *Lachmann*, *Arrhenius*, *Naumann*, *Rinne* und *Jänecke* ist dem Gedanken Eingang verschafft worden, daß alte Ablagerungen der außerordentlich leicht metamorphosierbaren Salze nicht mehr in ihrer ursprünglichen Ausbildungsweise vorgefunden werden können. Es darf ohne weiteres angenommen werden, daß die meisten Paragenesen Sekundärparagenesen sind. Ihre Besprechung sollte eigentlich erst später erfolgen, läßt sich aber von der Betrachtung der einfachen Verdampfung nicht trennen. 5 Hauptarten der Veränderungen sind in Betracht zu ziehen.

1. Veränderungen im Meere selbst nach dem Niedersinken (diagenetische Änderungen).
2. Veränderungen durch Neueinbruch des offenen Meeres (deszendente Änderung).
3. Veränderungen nach dem Bedecken durch Sedimente infolge Temperaturerhöhung.
4. Veränderungen während tektonischer Vorgänge und beim Wiederaufstieg infolge von Erosion.
5. Veränderungen in der obersten Erdzone (Salzhut).

(3.–5.: Metamorphe und posthume Änderungen.)

Von diesen scheinen die drei letzten einzig von größerer Bedeutung zu sein, oder besser gesagt, der jetzige Mineralbestand ist im wesentlichen durch sie bedingt. Das alles wird uns verständlich werden, wenn wir zunächst die einfachen Vorgänge der Verdampfung betrachten.

Die ersten Mineralien, an denen eine verdampfende Meerwasserlösung gesättigt wird, sind Calciumsulfate. Hier schon erhebt sich die Frage, unter welchen Bedingungen Anhydrit, unter welchen das Hydrat Gips ausgeschieden wird. Solange der Dampfdruck von Gips nicht größer ist als der Dampfdruck der Lösungen, scheidet sich Gips aus, sobald der Dampfdruck größer wird, Anhydrit. Der Dampfdruck des

Gipses nimmt sehr rasch mit der Temperatur zu, rascher als der Dampfdruck von Lösungen. In rein wässerigen Lösungen kann sich so (siehe Fig. 552) Gips bis zu 63,5° ausscheiden, bei höheren Temperaturen nur Anhydrit. Die Dampfdrucke von Lösungen sind niedriger als die des reinen Wassers, infolgedessen ist die Temperatur des Anhydritausscheidungsbeginnes in solchen Lösungen niedriger. Ist die Lösung an NaCl gesättigt, so ist schon oberhalb 35° Gips unbeständig, aus einer gesättigten $MgCl_2$-Lösung scheidet sich bereits bei 0° Anhydrit aus. Beim Verdunsten des Meerwassers wird nun dieses an Salzen immer reicher. Es folgt daraus, daß bei 25° zuerst Gips, dann Gips und Steinsalz, dann Anhydrit und Steinsalz ausscheiden. Mit den später ausfallenden Kali-Magnesiumsalzen ist Gips bei dieser oder bei höheren Temperaturen nie im Gleichgewicht.

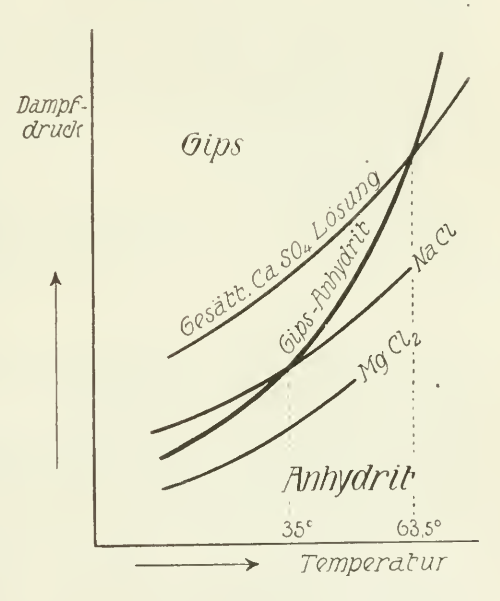


Fig. 552. Beziehung zwischen Gips und Anhydrit.

Unter dem Einfluß der Bergfeuchtigkeit wandeln sich aber bei gewöhnlichen Temperaturen Anhydritfelse in Gips um, umgekehrt kann nach Bedeckung durch Sedimente bei Temperaturen um 60° Gips in Anhydrit umgewandelt werden.

Beim weiteren Einengen der Meerwasserlösungen scheidet sich Polyhalit aus oder bei etwas abweichender Zusammensetzung zuerst Glauberit. Nachher folgt wieder, wenn auch nur mehr in kleinen Mengen, Anhydrit mit den Abraumsalzen. Die vorübergehende teilweise oder vollständige Ersetzung des Anhydrites durch Polyhalit ist aus den Profilen sehr gut ersichtlich (z. B. Krügershall) und steht mit den experimentellen Befunden in qualitativer Übereinstimmung.

Die hauptsächlichsten Bestandteile des Meerwassers sind (abgesehen von Ca) Cl_2, SO_4, Na_2, K_2, Mg. Die Untersuchung hat ergeben, daß sich im ganzen Verlauf der Verdunstung Steinsalz ausscheidet. Um über die Verdampfungsparagenesen Auskunft zu erhalten, genügt es daher, die Vorgänge in Systemen von H_2O, Cl_2, SO_4, Na_2, K_2, Mg, Ca bei Gegenwart des Bodenkörpers Steinsalz zu studieren. Außerdem sind im Meerwasser gleichviele positive wie negative Ionen vorhanden. Sehen wir von der geringen Erdalkalikarbonatmenge ab, so muß $Cl_2 + SO_4 = Na_2 + K_2 + Mg + Ca$ sein. Es muß daher eine Bedingung erfüllt sein, von diesen 6 Komponenten sind nur 5 unabhängig variabel (siehe Seite 318). Bei der isothermen Verdampfung unter Atmosphären-

druck (bei gegebener Temperatur) können nach der Phasenregel (siehe Seite 474) höchstens n-Phasen miteinander im Gleichgewicht sein. Bis zur Endverdampfung ist eine dieser Phasen die Lösung, eine Steinsalz, eine dritte eine Calciumsulfatverbindung. (Die vierte Wasserdampf wird durch den Dampfdruck bestimmt.) Unabhängige Komponenten sind 6 vorhanden, nämlich H_2O und 5 der Gleichung $Cl_2 + SO_4 = Na_2 + K_2 + Mg + Ca$. Daraus folgt, daß aus der Lösung außer Steinsalz und einer Calciumverbindung höchstens 6—3 = 3 feste Phasen gleichzeitig auskristallisieren können, und daß dieses nur bei ganz bestimmter Konzentration der Lösung geschehen kann. Solange die Konzentration sich bei der Ausscheidung ändert, können außer den zwei genannten Bodenkörpern nur 2 andere Kristallarten gleichzeitig ausfallen.

Bei der Ausscheidung der Salze aus Meerwasser sinken im allgemeinen die einmal kristallisierten Körper rasch zu Boden und werden der Lösung entzogen. Es erfolgt also die Gleichgewichtseinstellung in einem stets in seiner Zusammensetzung sich ändernden System. Die umfassenden diesbezüglichen Untersuchungen von *van t'Hoff* und *d'Ans* gestatten anzugeben, welches bei verschiedenen Temperaturen die Ausscheidungsfolgen der so sich bildenden Mineralien sind.

Die Paragenesen sind hingeschrieben, wie sie in einem Profil in richtiger Folge erscheinen würden. Die Verdunstung schreitet also von unten nach oben (in der Pfeilrichtung) fort.

Bei 0^0

↑	
Reichardtit + Carnallit + Bischofit	ständig neben
Reichardtit + Carnallit	Steinsalz + Gips
Reichardtit + Sylvin	oder ? Polyhalit
Reichardtit (? z. T. mit Schoenit)	oder Anhydrit

Dann Steinsalz + Gips
Zuerst Gips.

Bei 25^0

↑	
Kieserit + Carnallit + Bischofit	
Carnallit + Kieserit	mit Steinsalz
Kainit + Kieserit	+ Anhydrit
Kainit + $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	
Kainit + Reichardtit (ev. etwas Leonit)	
Reichardtit	mit Steinsalz
Astrakanit	+ Polyhalit

Steinsalz mit Polyhalit
Steinsalz mit Anhydrit
Steinsalz mit Gips
Zuerst Gips.

Bei 55°

↑ Kieserit + Carnallit + Bischofit	mit Steinsalz
Carnallit + Kieserit	+ Anhydrit
Kainit + Kieserit	
Kainit	mit Steinsalz
Langbeinit	und ? Polyhalit
Loeweit	oder Glauberit

Steinsalz + ? Polyhalit oder Glauberit
Steinsalz + Anhydrit
Anhydrit

Bei 83°

↑ Kieserit + Carnallit + Bischofit	mit Steinsalz
Carnallit + Kieserit	+ Anhydrit
Kieserit (ev. + Sylvin)	mit Steinsalz + ? Polyhalit
Loeweit	oder Glauberit.

Steinsalz + Polyhalit oder Glauberit
Steinsalz + Anhydrit
Anhydrit.

Mit steigender Temperatur treten im allgemeinen H_2O-ärmere oder anhydre Salze auf, Reichardtit und Kainit verschwinden. Erst oberhalb von 25° treten in Gegenwart von Steinsalz die Mineralien Langbeinit, Loeweit, Vanthoffit auf. Die Hartsalzparagenese Steinsalz + Kieserit + Sylvin ist für heutiges Meerwasser kaum Verdunstungsparagenese, sie ist auch bei etwas abweichender Zusammensetzung erst von 72° an aufwärts als Gleichgewichtsparagenese möglich.

Vergleicht man die Daten mit den früher mitgeteilten Profilen, so erkennt man folgende allgemeine Übereinstimmung. Vor der Steinsalzausscheidung tritt Anhydrit auf. Carnallit und Kieserit folgen erst später. Ob nun das Meerwasser, insbesondere in den Binnenmeeren, früher genau die gleiche Zusammensetzung gehabt hat wie heute, bleibt natürlich fraglich. Unbeschadet dieser Unsicherheit ist erkenntlich, daß in den natürlichen Salzlagerstätten Mineralien wie Langbeinit, Loeweit, Vanthoffit und Mineralparagenesen wie Hartsalz auftreten, die, wenn sie primär sind, für relativ hohe Verdunstungstemperaturen sprechen würden. Mannigfache andere Gesichtspunkte lassen dies jedoch sehr unwahrscheinlich erscheinen, und man ist heute zur Überzeugung gelangt, daß diese Mineralien sich sekundär während einer Metamorphose gebildet haben. Dabei konnten insbesondere bei gleichzeitiger tektonischer Beanspruchung Lösungen weggequetscht werden, wodurch ganz andere Konzentrationsverhältnisse geschaffen wurden. Einige typisch

metamorphe Paragenesen sind in den Profilen zum Teil bereits durch Abtrennung kenntlich gemacht.

Große Unstimmigkeiten mit den Verdunstungsexperimenten ergeben sich auch, wenn man die quantitativen Daten in Betracht zieht. Man findet beispielsweise folgende Verhältnisse von $K_2 : Mg$, $K_2 : SO_4$ und $SO_4 : Mg$ in den Salzlagern und im heutigen Meer[1]).

	$K_2 : Mg$	$SO_4 : Mg$	$K_2 : SO_4$
Im Salzlager	1 : 4,33	1 : 1,57	1 : 2,75
Im heutigen Meerwasser	1 : 11	1 : 3	1 : 3,5

Die Mengen von Kochsalz sind in allen Regionen zu groß. *Erdmann* hat folgende Zahlen gegeben, die zeigen, wie verschieden die Mengenverhältnisse gegenüber den theoretisch zu erwartenden sind.

Es sind die Mächtigkeiten der Schichten der Hauptmineralien ausgerechnet, wenn die Mächtigkeit der NaCl-Schicht = 100 ist (für die ältere Folge).

	Meerwasser	Staßfurt
Steinsalz	100	100
Anhydrit	3,4	20,4
Kieserit	7,2	2.2
Carnallit	14,0	4,7
Bischofit	23,5	—

Der starke Überschuß an Steinsalz und Ca-Salzen ist nach *Walther* dadurch zustande gekommen, daß periodische Zuflüsse in das verdunstende Binnenmeer erfolgten, die immer wieder die Erstausscheidungen erneuerten. Nach *Jänecke* ist ferner bei der Metamorphose ein großer Teil der entstehenden $MgCl_2$-reichen Laugen abgepreßt worden.

Um die Vorgänge bei der Metamorphose zu verstehen, müssen wir die genauen Umsetzungstemperaturen der verschiedenen Salze kennen. Die Diskussion derartig gebildeter Paragenesen fällt aber in das Kapitel über metamorphe Mineralassoziationen. Wir wollen sie daher aufschieben und nur noch kurz einige Mitteilungen über die natürlichen Vorkommnisse der Salzmineralien anfügen. Boracit als primäres Ausscheidungsmineral tritt in besonders schönen Kristallen bei Sehnde (Hannover) auf. Staßfurtit, die erdige Varietät des Boracites, ist meist sekundär durch Umsetzung des Kieserites entstanden.

Aus Staßfurtit selbst gehen Ascharit, Pinnoit und Kaliborit hervor. Sulfoborit fand sich in Westeregeln. Brom vertritt Cl isomorph in Bischofit, Carnallit und Sylvin. Bischofit findet sich heute nur noch als sekundäres Mineral. Die Jodide haben sich in den Endlaugen angereichert und sind zu Jod zersetzt worden, so daß der Jodgehalt der Salzlagerstätten ein minimaler ist. Magnesit ist in einzelnen Salztonen bis zu 30% gefunden worden. Auch Calcit kommt vor, während Dolomit im großen und ganzen zu fehlen scheint. Gelegentlich findet man Kriställchen von Pyrit und Magnetit in den Salzen. Roter

[1]) Es handelt sich um das nicht an Ca gebundene SO_4.

Carnallit und rotes Steinsalz haben ihre Farbe von eingelagerten Hämatitschüppchen, die nach *Johnsen* sekundär aus Eisenchlorid hervorgegangen sind, das sich entmischt hat. Der Rinneit ist auf Klüften des Hartsalzes in den Nordhäuser Kaliwerken und auf der Grube Hildesia bei Hildesheim gefunden worden. Der Koenenit ist im Hauptanhydrit weit verbreitet und auch als jüngere Bildung von Volpriehausen und dem Berlepschschacht bei Staßfurt bekannt. Glaserit ist als rezente Bildung bei Westeregeln zusammen mit Astrakanit gefunden worden. Gleichfalls rezent sind die Paragenesen Syngenit-Steinsalz von Sondershausen. Coelestin wurde im Anhydrit von Westeregeln gefunden.

Von weiteren ozeanischen Salzlagerstätten mögen genannt werden: Salzkammergut (mit Steinsalz, Anhydrit, Gips, Polyhalit und Schwefel, Glauberit, Kieserit, Reichardtit, Loeweit, Astrakanit). Der Salzberg bei Berchtesgaden, die Salzlager am Dürnberg bei Hallein, von Hall in Tirol (mit Dolomit und Breunnerit in Gips, von Wieliczka und Bochnia in Galizien, von Kalusz (Sylvin, Kainit, Syngenit, Symonit, Pikromerit usw.), bei Buzeu, Râmnic-Sărat und Putna (Rumänien) von Biachmut im Donezgebiet, von Cardona bei Barcelona. Auf sekundärer Lagerstätte befinden sich die Kalisalze des Elsasses. Die Ablagerungen von Steinsalz, Anhydrit (sog. Vulpinit in Oberitalien) oder Gips sind weit verbreitet (Juragebirge, Rumänien, Persien, Indien, Nordamerika usw.). Sie sind auch Ausscheidungsprodukte der sog. Salzpfannen in Wüstengebieten.

Mannigfaltiger Art sind die Salzablagerungen aus reinen Innenseen oder aus Salzlösungen von ganz anderer Zusammensetzung als die heutigen Meere. In Lake County in Californien enthält ein Boraxsee vorwiegend Natriumkarbonat, Natriumchlorid und Borax in Lösung. Von den amerikanischen Boraxlagerstätten sind die von Searles Marsh, San Bernardino County in Californien die bestbekannten.

Es sind hier folgende Mineralien gefunden worden: An Sulfaten: Anhydrit, Gips, Coelestin, Thenardit, Glauberit. An Nitraten: Natronsalpeter; an Chloriden: Steinsalz; an Karbonaten: Calcit, Dolomit, Soda, Trona, Gaylussit, Pirssonit; an Boraten: Colemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\,H_2O$), Borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$); an zusammengesetzten Verbindungen: Sulfohalit ($2\,Na_2SO_4 \cdot NaCl \cdot NaF$); Hanksit ($9\,Na_2SO_4 \cdot 2\,Na_2CO_3 \cdot KCl$), Northupit ($Na_2CO_3 \cdot MgCO_3 \cdot NaCl$), Tychit ($2\,Na_2CO_3 \cdot 2\,MgCO_3 \cdot Na_2SO_4$). Außerdem ist durch Reduktion von Sulfaten gebildeter Schwefel vorhanden.

Im südlichen Teil von San Bernardino County und in Inyo County kommen reiche Colemanit-Ablagerungen vor, die mit Sand, Gips und Ton vermischt sind. Bakerit ($8\,CaO \cdot 5\,B_2O_3 \cdot 6\,SiO_2 \cdot 6\,H_2O$) ist aus der Mohave Wüste bekannt. (Pandermit, vielleicht eine Modifikation der Colemanitsubstanz, wurde bei Panderma am Marmarameer gefunden.) In Esmeralda County von Nevada ist Ulexit [= Boronatrocalcit ($NaCaB_5O_9 \cdot 6\,H_2O$)] hauptsächliches Bormineral. Südlich des Alvordsees in Harney County, Oregon, sind Inkrustationen von Natriumsulfat, Natriumkarbonaten, Steinsalz und Borax weit verbreitet.

In Argentinien ist Ulexit mit Glauberit vergesellschaftet. Gips, Natronsalpeter, Pickeringit ($MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 22 H_2O$) finden sich daneben bei Salinas Grandes (Provinz Jujuy) vor. Gips und Steinsalz begleiten Ulexit bei Maricunga und Pedernales in Chile. Wichtig ist auch das Lager von Ascotan an der Grenze zwischen Chile und Bolivien.

Ca-Borate in Verbindung mit Nitraten scheinen nach *Clarke* für Ablagerungen aus Boraxseen charakteristisch zu sein, wobei der Ursprung des B-Gehaltes immer noch fraglich ist. Wahrscheinlich haben ihn Thermen emporgebracht. Daß sich aus Meerwasser vorwiegend Mg-Borate bilden, haben wir bereits gesehen. In den Gipslagern von Nova Scotia sind hingegen Ulexit, Howlit ($H_5CaB_2SiO_{14}$) und Kryptomorphit ($? H_2Na_4Ca_6(B_4O_7)_9 \cdot 22 H_2O$) neben Anhydrit, Steinsalz, Aragonit, Calcit und Glaubersalz gefunden worden.

Die Borsalzablagerungen heißer Quellen, sicher postvulkanischer Natur, enthalten oft NH_4-Verbindungen. So sind die wichtigsten Bormineralien der Suffionien von Toscana zwischen Massa Marittima und Volterra: Larderellit $(NH_4)B_8O_{13} \cdot 4 H_2O$, Lagonit ($Fe_2^{III}B_6O_{12} \cdot 3 H_2O$), Bechilit $CaB_4O_7 \cdot 4 H_2O$, Boussingaultit $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$. Daneben ist Sassolin $B(OH)_3$ gebildet worden.

Ähnliche Assoziationen findet man im Yellowstone Park in Nordamerika und im Borax Lake in Californien. Vielleicht sind auch die Tibetischen Bormineralagerstätten ähnlicher Entstehung. Es wird dort von heißen Quellen Borax abgesetzt (Bul-Cho, Teschu-Lumbu-Seen). In Indien sind gegen Tibet hin Boraxseen gleichfalls bekannt. Andere Boraxablagerungen in Nordamerika sind sekundärer Art und stehen in Verbindung mit den bereits genannten Kalkboratseen. Borax kommt dann im Schlamm mit Steinsalz, Glaubersalz und Soda vor.

Die wichtigsten Mineralabsätze der Natronseen bestehen aus Natriumkarbonaten, vermischt mit Chloriden und Sulfaten. Soda ist relativ selten, die meisten Karbonate sind wasserarm. Die Abscheidung der einen oder anderen Verbindung ist wie die von Gips und Anhydrit wesentlich durch die Dampfdruckerniedrigung beigemengter anderer Salze bedingt. *Wegscheider* hat experimentelle Untersuchungen angestellt. Die wichtigsten Karbonate (neben Soda) sind:

Thermonatrit $Na_2CO_3 \cdot H_2O$; Trona $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2 H_2O$; Gaylussit $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 5 H_2O$.

Bekannte Absätze aus Natronseen finden sich in Nordamerika (Soda Lakes, Ragtown, Nevada; Owens Lake, Inyo County, Californien usw.), Venezuela (Merida), Mexiko, Argentinien, im Gebiet des Kilimandjaro Afrikas, Ägypten und in der Provinz Fessan in Nordafrika (in letzterem Ort wird Trona als Baustein verwendet). In den Seen werden oft im Winter Natronkarbonate, im Sommer Steinsalz abgeschieden. Große Natronseen sind im Kilimandjarogebiet vorhanden.

Diese Salze und manche anderen finden sich auch als Ausblühungen (Effloreszenzen) in Wüsten. In Ungarn ist Soda in fast ganz aus-

getrockneten Teichen abgeschieden worden. Viele Sodalager sind von Asien bekannt.

In mächtigen Lagern kommen in den regenlosen Gebieten von Chile, Peru und Bolivien (den Pampas) Verdunstungsparagenesen von Nitraten mit Glaubersalz, Bittersalz, Gips, Steinsalz, Alkalikarbonaten und Boraten vor (sogenannte Calicheras). Der Natronsalpeter oder Caliche stammt zu einem großen Teil aus diesem Gebiet, besonders von Atacama und Tarapacá, auch von Toco, Antofagasta, Aguas Blancas und Taltal.

Von Atacama werden beispielsweise folgende Salze genannt: Darapskit $NaNO_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot H_2O$; Nitroglauberit $6\,NaNO_3 \cdot 2\,Na_2SO_4 \cdot 3\,H_2O$; Lautarit CaJ_2O_6; Dietzeit $7\,CaJ_2O_6 \cdot 8\,CaCrO_4$, die mit Chilesalpeter, Steinsalz, Anhydrit, Gips, Thenardit, Glaubersalz, Astrakanit, Bittersalz, Glauberit und mit Boraten vergesellschaftet sind. Es scheinen sich im allgemeinen die Nitrate vor Steinsalz und vor den Boraten abzusetzen. Die Salpeterlager finden sich vorwiegend auf den Gehängen.

Das Profil ist etwa folgendes: 0,2—0,4 m Verwitterungsreste von Gesteinen oft mit etwas Thenardit (sogenannte Chuca); darunter: Breccien von Gebirgsschutt mit Ton-Steinsalz-Natronsalzen, Bittersalz, Thenardit, Gipskitt (sogenannte Costra), darunter die eigentliche Caliche mit etwa 34% Natronsalpeter und 32% Steinsalz (manchmal bis 95% Natronsalpeter).

Schon diese Salpeterlager sind also wohl sekundäre Ablagerungen. In den Wannen der Tiefe hat herabsickerndes Wasser zum drittenmal Natronsalpeter ausgeschieden (sogenaunte Salaren).

Aus diesem Gebiet stammt auch das seltene Mineral Tarapacait (K_2CrO_4), das in Natronsalpeter eingeschlossen vorkommt. Atakamit $Cu_2(OH)_3Cl$ hat seinen Namen gleichfalls von dieser Gegend. Andere Natronsalpetervorkommnisse befinden sich in der Saharawüste, in Ägypten (Maalla, Esneh), in Californien, Colorado usw.

Kalksalpeter $Ca(NO_3)$ ist mehr nur in Form von Ausblühungen in Kalksteinhöhlen bekannt. Ähnliches gilt von Kalisalpeter (KNO_3). Unter Mitwirkung verwesender Organismen ist Kalisalpeter in Seen und Sümpfen von Ungarn (zwischen Debreczin und Nagy Kalló) ausgeschieden worden, Kochsalz ist Hauptbegleitmineral.

Eine große Ablagerung von Kalisalpeter ist von Cochabamba in Bolivien in Verbindung mit Borax bekannt (ca. 60% Kalisalpeter, 30% Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$. Am wichtigsten als Kalisalpeterlieferant ist aber Bengalen.

Sulfatreiche Seen sind in Sibirien zu finden (95 Gewichtsprozente der Salzbestandteile = Na_2SO_4). Das Sulfat ist vorwiegend Glaubersalz (Mirabilit) in den Seen von Altai, Beisk, Domoshakowó, der Kisil-Kul, zu einem erheblichen Teil Magnesiumsulfat im Schunett-See. Chloride, besonders Steinsalz, treten häufig in größeren Mengen auf.

Das in der Tiefe des Altaisees (Abakanskche Steppe) ausgeschiedene Salz wird durch Wellenschlag an das Ufer geworfen und verwittert dort. Der Kisil-Kul oder Rote See in der gleichen Steppe enthält neben sehr viel Steinsalz mehr $MgSO_4$ im Salzanteil als Na_2SO_4. Der gelöste Salzanteil des Beiskschen See's in der Sagaischen Steppe führt etwa 50% Na_2SO_4 und 40% $NaCl$. Am Boden soll eine ca. 60 cm hohe Glaubersalzschicht sich befinden.

Eine mächtige Salzschicht (sogenannte Busunschicht) besitzt der Na_2SO_4-reiche Domoshakowo-See in der Katscheschen Steppe. Der NaCl-Gehalt ist gering. Der Dshemak-Kul-See ist bereits ausgetrocknet. Zwei durch Lehm getrennte Salzschichten mit weit über 90% Glaubersalz sind vorhanden. Im Schunett-See der Katscheschen Steppe sind 30% des Salzanteiles $MgSO_4$.

Der Bittersee ist von einem breiten Rand von NaCl-Na_2SO_4-Salzen umgeben. 4,5 km von Jenissei entfernt ist der Wartschysee, der manchmal ganz austrocknet. 2,35 m unter dem Seeboden ist eine 5,3—6 m mächtige Glaubersalzschicht vorhanden. Sie ruht auf Ton und dieser auf gipsreichen Schiefern. Im äußersten Osten Sibiriens wird auch aus den Seen von Dorominsk Glaubersalz gewonnen.

In mesozoischen Schichten sind neben Gips Glaubersalzlager bei Bipos nördlich von Tucunai in Argentinien gefunden worden. Bei Buonpensiero-Nadur in Sizilien und bei Logroño-Lodosa im Ebrotal sind ähnliche Vergesellschaftungen vorhanden. In Amerika sind Seen in Wyoming (Big-, Track- und Red-Lake, Donney), Nevada, Californien reich an Glaubersalz. Der große See von Marmyschansk in der Kuludinskischen Steppe Rußlands soll jährlich 30000 Zentner Glaubersalz liefern. Die Löslichkeit von Glaubersalz ist stark von der Temperatur abhängig, so daß oft im Winter Salz abgesetzt, im Sommer wieder aufgelöst wird (Lacu Sarat in Rumänien).

An den Buchten des Kaspischen Meeres scheidet sich im Sommer Gips, Steinsalz und Anhydrit aus, im Winter aber Glaubersalz oder Thenardit. Auch der große Salzsee in Nordamerika, der vorwiegend NaCl enthält, scheidet im Winter Glaubersalz aus.

Bittersalz (Reichardtit) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ist in den russischen Seen und auch anderwärts Begleitmineral des Glaubersalzes. In großen Kalksteinhöhlen ist es Oxydations-Zersetzungsprodukt von FeS_2 und $MgCO_3$, beispielsweise in Kentucky und Tennessee (Nordamerika). Bittersalzseen sind in Albany County entdeckt worden. Die Salzschichten enthalten hier neben Steinsalz und Glaubersalz bis 70% Bittersalz.

Zu den ausscheidungssedimentären Mineralbildungen sind schließlich die vielen Absätze aus fließenden Lösungen und aus Quellen zu rechnen. Handelt es sich um heiße Quellen (Thermen), so ist natürlich eine Abgrenzung gegenüber postvulkanischen, hydrothermalen Bildungen nicht möglich. Die Trennung der Quellen in juvenile (postvulkanische) und vadose (Einsickerungswässer) ist ja nicht in dem Maße durchführbar, wie seinerzeit *Sueß* geglaubt hat.

Die weiteste Verbreitung besitzt der Kalksinter. Auf die große Löslichkeit des Calciumbikarbonates und die geringere Löslichkeit des Calciumkarbonates ist bereits hingewiesen worden (siehe Seite 563). Durch Verdunsten oder Abgabe von CO_2 (sehr häufig infolge des Assimilationsprozesses der Pflanzen, aber oft auch ohne deren Mitwirkung) wird Calcit ausgeschieden.

Es tritt dann Kalksinter in dünnen Krusten oder mächtigen Lagern in Tonen oder als Tropfstein auf. Die letzteren entstehen beim Hinuntertropfen und Verdunsten

von $CaCO_3$-Lösungen. (Die hängenden Zapfen heißen Stalaktiten, die Auffangzapfen Stalagmiten.) Der schönste Kalksinter kommt als sogenannter Onyxmarmor (Kalk-Alabaster) in Mexiko vor. Durch Beimengungen ist er meist grünlich gefärbt (Puebla mit La Pedrara, Antigua Salinas, La Sopresa, La Mesa und Oaxaca mit Etla und El Talan).

Perlgraue Farbe besitzen niedercalifornische Onyxmarmore. Schöne Farbenvarietäten stammen auch von Arizona. Der ägyptische oder orientalische Alabaster ist ein Kalksinter aus Höhlen und Spalten eocänen Kalkes bei Djebel Urakem. Der Täbrismarmor gehört ebenfalls zu diesen Bildungen. Die Tuffe und Travertine von Tivoli in Italien inkrustieren oft Pflanzen, die dem Wasser CO_2 entzogen haben.

Auch Magnesiumtravertin ist von mehreren Fundpunkten bekannt. Reich an $MgCO_3$ sind z. B. Travertine von St. Allyre bei Clermont in Frankreich. Selten entsteht bei raschem Verdunsten Nesquehonit ($MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$) (Nesquehoning Anthracit-Mine, Pennsylvanien). Dieses Mineral ist jedoch zumeist in der Natur ein Umwandlungsprodukt von Lansfordit ($3\,MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 21\,H_2O$), das sich etwa stalaktitisch abscheidet. Aus emporsprudelnden Quellen setzen sich die Karbonate oft oolithisch, das heißt in Form konzentrisch schaliger Körner ab, wobei vielleicht Sandkörner zu Kristallisationszentren werden. Manchmal ist es Calcit, manchmal (wie in den Karlsbader Sprudeln) Aragonit (Sprudelstein, Erbsenstein). Stalaktitisch ist Aragonit als Eisenblüte in Form ästiger Gebilde auf den Sideritlagern von Kärnten und Steiermark sekundär entstanden.

Die Kieselsinter stammen vorwiegend von heißen Quellen, da die gewöhnlichen Wässer relativ wenig SiO_2 gelöst haben. Sie dürfen dann in den meisten Fällen als postvulkanische Mineralbildungen betrachtet werden. Die abgelagerte Substanz ist Opal, die Bildungen werden auch Kieseltuff, Perlsinter, Sinteropal oder Geyserit genannt. Sulfide von Sb, As, Pb, Ca, Hg, ferner $Fe(OH)_3$, Au, Ag, Spuren von Zn, Mn, Co und Ni sind nicht selten darin enthalten. Skorodit $FeAsO_4 \cdot 2\,H_2O$ begleitet Opalsinter in Island und in Amerika. Oft auch Auripigment und Realgar.

Mächtige Kieselsinterkrusten sind im großen Geysergebiet von Island. einem typisch vulkanischen Gebiet, vorhanden (Quellen von Reykholt an der Hvita, des Tales Hveravellir, von Oexahver und Reykjarhverar). Die heißen Quellen von Rotomahana in Neuseeland, ferner die im Yellostowne National Park von Nordamerika sind durch ihre prachtvollen Kieselsinterbildungen gleichfalls bekannt. Oft wirken beim Absatz Algen mit (z. B. Rotorua). Der Fiorit von Santa Fiora in Toskana ist ein Beispiel dafür. Quarz wird im Sinter von Furnas auf den Azoren und in Quellabsätzen von Mauhourat bei Cauterets gefunden.

Gips ist eine häufige rezente Bildung im Gebiet von Gips- und Steinsalzlagern. Schwefel als Absatz von Schwefelquellen ist weit verbreitet (oft entstanden gemäß der Reaktion $2\,H_2S + O_2 = S_2 + 2\,H_2O$). Als Absätze von Grubenwässern treten Baryt, Coelestin, Fluorit, Cerussit, Karbonate und Sulfate von Zn (z. B. Laurion in Griechenland) nebst vielen anderen Mineralien auf (Bleiglanz, Pyrit, Zinkblende usw.). Barytsintermassen sind von Lautental im Harz bekannt. Häufig enthält der so gebildete Baryt bedeutende Mengen von Sr.

Wenn auch die Lösungen meist kompliziert sind und die Löslichkeiten in reinem Wasser kaum je ins Spiel treten, seien doch hinsichtlich der Sulfate und Karbonate

einige Daten für gewöhnliche Zimmertemperaturen mitgeteilt. Es bedeuten die ersten Zahlen Gramm der anhydren Verbindung im Liter, die zweiten Zahlen Molgramme im Liter (Sättigungskonzentrationen):

K_2SO_4	Na_2SO_4	Ag_2SO_4	$BaSO_4$	$SrSO_4$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$PbSO_4$
111,1	168,3	5,5	0,0023	0,11	2,0	354,3	531,2	0,042
0,62	1,18	0,02	0,00001	0,0006	0,015	2,8	3,1	0,0014
K_2CO_3	Na_2CO_3	Ag_2CO_3	$BaCO_3$	$SrCO_3$	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$ZnCO_3$	$PbCO_3$
1080	139,5	0,032	0,018	0,011	0,014	1,0	? 0,04	0,0011
5,9	1,8	0,0001	0,00009	0,00007	0,00014	0,01	0,0003	0,000004

d) Rückstandssedimentäre, zementationssedimentäre und akzessorisch sedimentäre Mineralbildungen und Mineralassoziationen

Auf die Verwitterung, die notwendige Voraussetzung jeder sedimentären Mineralbildung, ist schon mehrfach hingewiesen worden.

Als Böden bezeichnet man die mit Luft und Wasser erfüllte, oberste Verwitterungsschicht der Erdrinde, die aus zerkleinerten, chemisch veränderten Gesteinen und aus Resten von Pflanzen und Tieren besteht, die auf und in ihr leben. Es ist die im allgemeinen zum Pflanzentragen geeignete Erdschicht. Sie ist aus den anderswie entstandenen gesteinsbildenden Mineralassoziationen durch Einwirkung des Oberflächenwassers und der Atmosphäre hervorgegangen. Die Böden selbst sind Mineralassoziationen von Gesteinscharakter und werden in einem wirtschaftlich wichtigen Teil der Gesteinslehre, der Bodenkunde, besonders abgehandelt [1]).

Einen Großteil der Kenntnisse über Bodenbeschaffenheit verdankt man russischen Pedologen (Bodenkundler), wie *Glinka* und *Kossowitsch*.

In Deutschland und der Schweiz sind es vor allem *Ramann*, *Mitscherlich*, *Stremme*, *Lang*, *Wiegner*, die eingehend in geologischer und physikalischchemischer Hinsicht die Bodenarten studiert haben, in Amerika *Hilgard*, in Ungarn *Sigmond*.

Nach *Kossowitsch* sind für die Bodenbildung besonders maßgebend:

1. Die Geschwindigkeit und der Charakter der mineralischen Verwitterung.
2. Geschwindigkeit und Charakter der Zersetzung organischer Stoffe, sowie Anhäufung und Verteilung der so entstandenen Humusstoffe.
3. Die Transportverhältnisse der gelösten Substanzen.

[1]) Es sollen hier die Böden besonders als Mineralgemenge behandelt werden; es ist aber unerläßlich, darauf hinzuweisen, daß in den Böden (ihnen zugehörig) große Mengen von Bakterien und anderen niederen Pflanzen und Tieren vorkommen. Die Organismentätigkeit ist auch die Ursache eines relativ hohen CO_2-Gehaltes der im Boden eingeschlossenen Luft.

Hauptagens ist bei der mineralischen Verwitterung Wasser, dessen Hydrolyse besonders wirksam ist. Oxydation und Karbonatisierung sind nach *Ramann* sekundäre Prozesse. Die chemische Verwitterung ruht im gefrorenen Boden, während die physikalische Verwitterung durch Gefrieren des Wassers und der daraus resultierenden Sprengwirkung (das Gefrieren geht unter Volumzunahme vor sich) neue Nahrung schöpft. Erste Hauptprodukte der Verwitterung sind kolloidale Substanzen und Lösungen. Die Böden als lose Aggregate von Teilchen, deren Zwischenräume mit Wasser oder Luft erfüllt sind, müssen außerdem, worauf besonders *Wiegner* die Aufmerksamkeit lenkte, im ganzen als Dispersionen behandelt werden. Die Dispersoid- oder Kolloidchemie beherrscht daher ein großes Gebiet der Bodenkunde. Für die Charakterisierung der Böden ist die Bestimmung der Teilchengröße von fundamentaler Bedeutung. Sie wird durch die sogenannte Schlämmanalyse festgestellt. Ein einfaches Überschlagsverfahren hat *Wiegner* angegeben.

Nach den Formeln von *Stokes* (siehe Seite 436) steht die Fallgeschwindigkeit eines Teilchens in Wasser in angebbarer Beziehung zum Teilchendurchmesser. Wird Boden mit Wasser durchgeschüttelt, so entsteht eine Suspension, deren kleinste Teilchen sich langsamer zu Boden setzen als die größeren Teilchen. Die Suspension hat natürlich als Ganzes ein höheres spezifisches Gewicht als klares Wasser. Verwendet man nun ein Gefäß von nebenstehender Form (Fig. 553), und wird in dem ca. 1 m langen Fallrohr A bei geschlossenem Hahn Boden mit Wasser aufgeschwemmt und gleichzeitig B mit destilliertem Wasser gefüllt, so wird nach Öffnen des Hahnes in beiden Rohren eine Niveaudifferenz wahrnehmbar sein. Je mehr in A sich das Wasser durch Absatz klärt, umso geringer wird der Unterschied im spezifischen Gewicht beider kommunizierenden Flüssigkeiten, die Niveaudifferenz wird kleiner. Befindet sich kein Bodenteil mehr über dem Verbindungsknie, so ist das Wasserniveau beider Röhren gleich groß. Formeln gestatten, aus der Niveaudifferenz nach bestimmter Zeit die Menge des noch in A befindlichen Bodens zu berechnen; die Formeln nach *Stokes* geben anderseits die Beziehung zwischen Teilchengröße und Fallzeit bei bestimmter Temperatur und Fallhöhe.

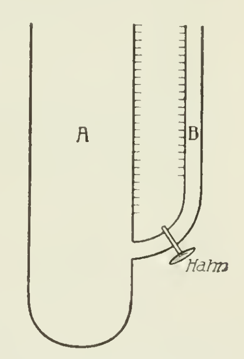


Fig. 553. Gefäß für Schlämmanalysen.

Auf die Größe der Bodenteilchen sind alle die Faktoren von Einfluß, die nach den Ausführungen auf Seite 435 bis 440 Koagulation oder Peptisation zur Folge haben. Bei Erhöhung der Salzkonzentration tritt beispielsweise eine Verringerung des Dispersitätsgrades auf.

Ein Löß, der nach *Wiegner* in reinem Wasser aus 10% Ton, 40% Staub oder Schluff, 50% Feinsand besteht, wird in einer $\frac{1}{100}$ normalen KCl-Lösung bereits die Tonteilchen verloren haben und 45% Feinsand neben 55% Staub besitzen, in $\frac{1}{10}$ normaler KCl-Lösung sind alle Teilchen von der Größe des Feinsandes.

Bei hohem Dispersitätsgrad (Rohton) ist im allgemeinen die Wasserkapazität größer, die Wasserführung schlechter, die Kohäsion besser,

der absorbierte Nährstoffgehalt bedeutender als bei geringerem Dispersitätsgrad (Feinsand-Grobsand)[1]. Der Tonboden besitzt somit gute chemische und schlechte physikalische Eigenschaften, er ist des hohen Wassergehaltes (hohe Wärmekapazität) wegen kalter Boden, der schwer bearbeitbar, aber nährstoffreich ist (gut als Wiesen und Weideboden). Der Schluff- und Feinsandboden nimmt eine Mittelstellung ein. Er läßt sich nach beiden Seiten hin beeinflussen (Düngung usw.), er ist der Typus eines guten Ackerbodens. Die grob dispersen Feinsand- und Grobsandböden sind warme, lockere, nährstoffarme Böden mit guten physikalischen und schlechten chemischen Eigenschaften (Waldböden). Die Einwirkung der Salzdüngung (Aussalzen, Austausch), des Platzregens (Auswaschung), des Frostes (Salzanreicherung und Flockung, Zerteilung) lassen sich nur vom kolloidchemischen Gesichtspunkte aus verstehen. Auch der Einfluß des Chemismus der Ausgangsgesteine auf die Bodenbeschaffenheit wird so verständlich. Böden ursprünglich saurer Gesteine enthalten im allgemeinen wenig höherwertige, in Lösung gehende Ionen (die nach Seite 436 besonders koagulierend wirken); sie sind daher im großen und ganzen höher dispers (kälter, schwerer, undurchlässiger) als Böden SiO_2-armer Gesteine. Besonders wichtig sind für die Bodenbeschaffenheit die sogenannten Humusstoffe, gebildet aus den abgestorbenen Resten von Pflanzen und Tieren, soweit sie nicht vollständig zu Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak bezw. Salpetersäure zersetzt wurden. Die Humusstoffe wirken als Schutzkolloide. Man unterscheidet nach *Ramann* folgende Humusablagerungen:

1. Torf mit sichtbarer Pflanzenstruktur.
2. Moder mit wenigstens noch mikroskopisch sichtbarer Struktur. Moder entsteht durch Zerteilung von Torf durch Würmer, Insekten, Pflanzenwurzeln, Pilze usw., oder durch physikalische Faktoren.
3. Mull ist der mehr oder weniger geformte Kot erdlebender Tiere.
4. Dispersoider Humus. Er kann grobdispersoid und absorptiv gesättigt sein (milder Humus), oder hochdispers und absorptiv ungesättigt (saurer Humus).

Die Humusbildung ist außerordentlich von klimatischen Faktoren abhängig. Diese Abhängigkeit vom Klima gilt aber für die gesamte Bodenbildung, auch für die mineralische Verwitterung und die Bildung und Zirkulation der Lösungen. Die Bodenprovinzen sind in erster Linie klimatische Provinzen. Unter gleichen äußeren Bedingungen ist das Endprodukt der Verwitterung ganz verschiedener Gesteine das gleiche. Es findet eine Konvergenzerscheinung statt. Derartige Böden heißen ektodynamomorphe Böden. Nur da, wo die Bedingungen

[1] Einteilung nach Teilchengröße siehe Seite 555.

ziemlich variabel sind oder die Bodenbildung sich im Anfangsstadium befindet, ist eine Abhängigkeit vom Muttergestein erkenntlich (Ortsböden, endodynamomorphe Böden). Großwerte des die Bodenbildung beeinflussenden Klimas sind:

1. Die Temperatur (Höchst-, Mittel- und Mindestwerte, Schwankungen, Frostdauer).
2. Die Niederschlagsmengen (als Regen oder Schnee, ihre zeitliche Verteilung).
3. Die Stärke der Verdunstung.

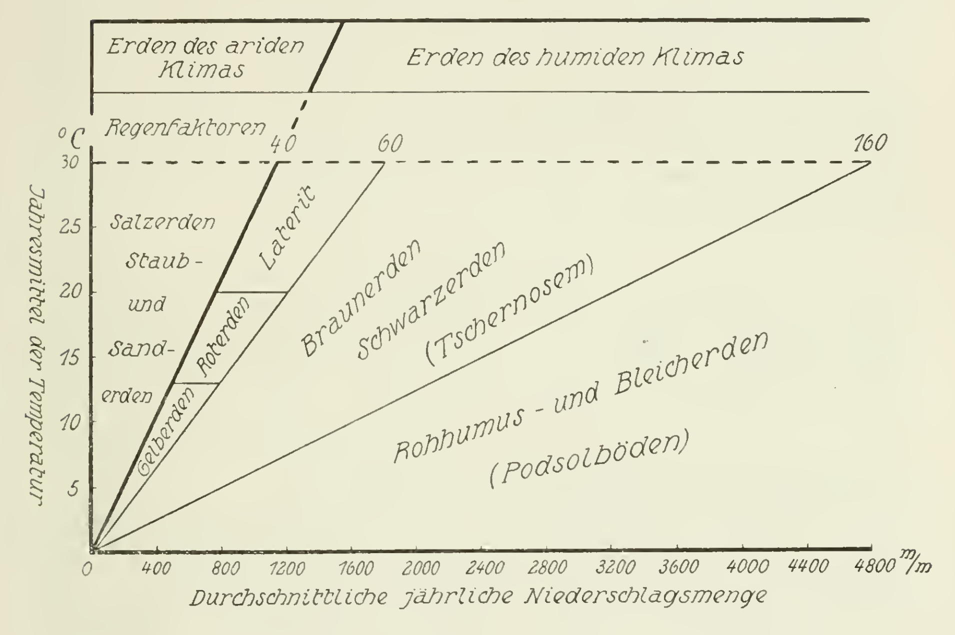


Fig. 554. Die wichtigsten Böden in ihrer Abhängigkeit vom Regenfaktor (nach *Lang*).

Von besonderer Bedeutung ist nach *Lang* der sogenannte Regenfaktor $= \frac{\text{Regenmenge in mm}}{\text{Temperatur in C}^0}$. Bei niederem Regenfaktor spricht man von aridem, bei hohem Regenfaktor von humidem Klima. Dementsprechend werden die Böden in aride und humide eingeteilt.

Außerdem spielen die lokale Menge der löslichen Mineralsalze, die örtliche Lage, der Wind, die lokale Bewachsung eine Rolle:

Lang hat versucht, die Hauptbodenarten in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Niederschlagsmengen in eine kontinuierliche Reihe zu ordnen[1]). Dabei ist vorausgesetzt, daß alle anderen Faktoren die günstigste Entwicklung zulassen (gleichmäßige

[1]) Die Schwarzerden sollten wohl eher links von den Braunerden stehen, sehr häufig gehen Schwarzerden durch Auswaschung in Braunerden über.

Verteilung der Temperatur und Niederschläge, günstige Exposition, normale Verdunstung usw.). Er erhält folgendes Diagramm (Fig. 554), das, wenn es auch natürlich nur provisorische und schematische Geltung besitzt, doch einen guten Überblick über die Abhängigkeit der Bodenbildung vom Klima vermittelt. Man wird unter gewissen Bedingungen natürlich auch im humiden Klima aride, und ebenso in aridem Klima humide Bodenformen finden können, wenn die Nebenfaktoren in dieser Richtung wirksam sind (z. B. sehr starke Durchlässigkeit des Untergrundes oder längere Trockenzeiten usw.).

Der Hauptunterschied zwischen Böden arider und humider Klimagebiete liegt im Konzentrationsgehalt der gelösten und löslichen Stoffe.

Im ariden Klima tritt infolge des Wassermangels die chemische Verwitterung etwas zurück, die Böden sind unfertig verwittert. Es fehlen Ton und Austauschzeolithe (siehe Seite 437). Wegen mangelnder Vegetation ist die Humusbildung gering. Auch wenn Lösungen gebildet werden, ist infolge großer Verdunstung ein Abfließen nur bis zu einem gewissen Grade möglich. Diese Böden sind daher reicher an löslichen Substanzen als in humiden Gebieten.

Typisch aride Böden sind die Staub- und Sandböden der Wüsten und die Salzböden. In den Salzböden kann die Salzmenge sich oben bedeutend anreichern. Durch Verdunstung entstehen Ausblühungen (Effloreszenzen). Sulfate von Natrium und Magnesium (Weiß-alkaliböden) treten im allgemeinen häufiger auf als Steinsalz und Alkalikarbonate (Schwarz-alkaliböden). (Über die ausblühenden Mineralien siehe Seite 584.) Die Salze wirken auf die Fäulnisbakterien vergiftend und halten die Humusbildung und Zersetzung auf.

Lößböden entstehen durch Verwitterung der angeblasenen und angesammelten Staub- und Sandteilchen. Darin befindliche Pflanzenteilchen sind oft mit Calciumkarbonat inkrustiert. Eisenhydroxyd bildet sich nur mäßig, die Bodenfarbe ist gelb. Entsteht durch weitergehende Verwitterung Ton, so verlehmen die Löße. 4 % der Erdoberfläche werden von Löß eingenommen. Im semi-ariden Klima bildet er gerne Schwarzerden. Ist bei zunehmender Niederschlagsmenge die Humusbedeckung gering oder fehlt sie, so entstehen die Gelb- oder Roterden oder bei tropischem, heißen Klima der Laterit[1]) (siehe Seite 440). Gelb- und Roterden (Terra rossa, Karstroterden) befinden sich besonders im südlichen Mitteleuropa, es sind hier vorwiegend Kalkböden, die an sich SiO_2-arm sind. Charakteristisch für alle drei ist die starke Anreicherung von Eisenhydroxyd und Aluminiumhydroxyd oder Eisenhydroxyd allein. Die chemische Verwitterung ist eine vollständige. Na, Ca, Mg gehen als Hydroxyde oder Karbonate in Lösung und wirken fällend auf $\boxed{Al(OH)_3}^+$ und $\boxed{Fe(OH)_3}^+$. SiO_2 und die Lösungen werden

[1]) Die Lateritbildung ist im übrigen noch wenig geklärt. Einige Forscher fassen sie als eine Art Ortsteinbildung auf usw.

hochdispers in den Untergrund gewaschen. Dort scheidet sich die Kieselsäure als Chalcedon ab. Es fehlt also oben Ton in größeren Mengen. Derartige Bodenbildungen haben Eisen und oft auch Mangangehalt stark konzentriert. Es entstehen nicht selten, besonders bei nachfolgender Gelb- oder Braunerdebildung, schlackige bis groboolithische Konkretionen. Häufig werden Böden dieser Entstehung auf Eisen ausgebeutet. Alte Ablagerungen, wie sie sich in Taschen und Mulden von Gesteinen finden, die der Erosion ausgesetzt gewesen sind, werden Bohnerz genannt. Nach *Lang* sind sie aus lateritischer Verwitterung hervorgegangen, nachdem an ihre Stelle eine Gelb-Braunerdeverwitterung (humides Klima) getreten ist.

Eocäne Bohnerzablagerungen sind im europäischen Kalkgebirge besonders verbreitet (Niederhessen, Rheinhessen, Fränkische Alb, Schwäbische Alb, Klettgau, schweizerischer Jura usw.). Die Brauneisenerze des Vogelsberges bei Gießen werden als Verwitterungsboden des Basaltes gedeutet, wobei vielleicht Quellen mitgewirkt haben. *Krusch* erkennt in Deutschland eine große kontinentale Mangan-Eisenerzprovinz, die mit einer präoligocänen Landoberfläche in Verbindung steht.

Psilomelan und Limonit waren Hauptprodukte der Verwitterung, teilweisen Umlagerung und Rasensteinbildung (Thüringen, Harz, Erzgebirge, Lahnmulde, Rheinisches Schiefergebirge). Die Erze (z. B. Manganerze) erfüllen oft Spalten, die primär durch aufsteigende Lösungen fluoritführend waren und dann durch absteigende Lösungen barytführend wurden. Eine Auslaugung des Zechsteins und Buntsandsteins hat den Sulfat- oder Ba-Gehalt geliefert. Manganit, Hausmannit und Pyrolusit sind in den Gängen als Sekundärprodukte häufig.

Braunerden und Schwarzerden (Tschernoseme oder Tschernosiome) entstehen bei Anwesenheit von Humus und im allgemeinen größer werdendem Regenfaktor. Je humider das Klima wird, umso eher findet eine Auswaschung des oberen Horizontes statt. Obergrund und Untergrund erhalten wesentlich verschiedene Zusammensetzung.

Man unterscheidet dann im Bodenprofil im allgemeinen drei Haupthorizonte:

A. Oberboden, mehr oder weniger vollständig verwittert.

B. Unterboden mit teilweiser Verwitterung und teilweiser sekundärer Stofffanreicherung (Zementation).

C. Wenig verändertes Grundgestein.

Ist der Regenfaktor noch nicht übermäßig groß, so kann der Humus sich absorptiv sättigen und koagulieren. Der durch Verwitterung der Alumosilikate oder durch gemeinsame Koagulation von $\boxed{Al(OH)_3}$, $\boxed{Fe(OH)_3}$ und $\boxed{\text{Kieselsäure}}$ entstandene Ton wirkt als Austauschzeolith und reichert mit zunehmender Zersetzung ebenfalls Basen an.

Schwarz- und Braunerden sind sehr günstige Bodenarten. Schwarzerden (Savannenböden) sind im südöstlichen Rußland, in Galizien, Ungarn, der Balkanhalbinsel besonders weit verbreitet. Die Prärieböden Nordamerikas werden gleichfalls dazu zu rechnen sein. Die Braunerde findet man im mittleren und westlichen Europa häufig.

Je mehr die Niederschlagsmenge bei gleichbleibender Temperatur wächst, umso größer ist die Auswaschung. Der Humus kann sich nicht

mehr sättigen, er bleibt vorwiegend in hoch dispersem Zustand und schützt so die anorganischen Kolloide vor Koagulation. Auch $Fe(OH)_3$ wandert so fort, die Böden werden enteisent, gebleicht; sie heißen Bleicherden oder Podsole. Diese Böden sind nährstoffarm und neigen zur Hochmoorbildung. Im Untergrund können sich im Ortstein die neu ausgefällten kolloidalen Produkte von Humus, Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure anreichern. Der Einfluß des Grundwassers wird hier groß. Die Gleiböden besitzen vorwiegend eine Ausscheidung von Eisenoxydhydrat, sie gehen in die Raseneisensteinböden über.

Diese kurze Übersicht, in der natürlich auf Einzelheiten nicht eingegangen werden konnte, mag zeigen, wie die Mineralparagenesen der Gesteinsverwitterungsrückstände in hohem Maße von klimatischen Faktoren abhängig sind. Die zuerst entstandenen Rückstandsmineralien sind in der Hauptsache kolloide Mineralien. Es treten in der Verwitterungszone alle jene Mineralien auf, die im Kapitel über amorphe kolloidale Mineralbildung besprochen wurden. Bald aber bilden sich beim Altern (sowie die Reversibilität verloren geht) Kristalloide (Hydrargillit usw). Daneben werden Lösungen gebildet, die Kristalle oder kolloide Ausfällungen absetzen können, und die besonders auch eine untere Zementations- oder Konzentrationszone schaffen.

Es sollen nun noch einige an besondere ursprüngliche Mineralparagenesen geknüpfte Bildungen der Verwitterungs- und Zementationszone besprochen werden. Daß nicht alle Mineralien gleich leicht zersetzt werden, haben wir schon daran sehen können, daß sich einige von ihnen besonders reichlich in unverwitterter Form in Sandablagerungen angereichert vorfinden (Edelsande siehe Seite 555). Hauptverwitterungsprodukt der Feldspäte ist Ton. In der reinen (von $Fe(OH)_3$-Fällungen freien), meist kristallisierten Form heißt er Kaolin oder Kaolinit. Er hat dann die Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Die Bildung der weißen, reinen Kaolinlager (Porzellanerde) ist jedoch nur zu einem geringen Teil einer einfachen Verwitterung gleichzusetzen. Die zersetzenden Lösungen müssen sauer sein. Dabei kann es sich um warme postpneumatolytische, oder humussäurereiche, beziehungsweise kohlensäurereiche kalte Lösungen handeln. Deshalb ist auch, wie *Endell* und andere gezeigt haben, Kaolinbildung unter Mooren eine häufige Erscheinung. Die Kaolinlager sind in der Hauptsache an feldspatreiche Gesteine (Granit, Pegmatit, Quarzporphyr, Syenit, Arkose usw.) gebunden.

In Deutschland finden sie sich in Sachsen (aus porphyrartigen Gesteinen hervorgegangen bei Hohburg, Altenbach, Kemmlitz, Baderitz, Börtewitz, Pommlitz, Colditz, Lausigk, Roßwein, Meißen, Oberlausitz, Sosa), in Schlesien (an Granit gebunden bei Schweidnitz, Strehlen, Steine), in Preußen (bei Halle an Quarzporphyr gebunden), in

Thüringen (bei Altenburg und westlich von Zeitz), in Bayern (Gegend von Thiersheim an Granit, Gneiß, Tonschiefer gebunden), in der Oberpfalz (Kaolinsandsteine von Amberg), Gegend von Passau (mit Opal und Mog = Mangansilikat), in der Rheinprovinz (bei Geisenheim). In der Umgebung von Karlsbad im Falkenauer Becken ist Kaolin aus Granit hervorgegangen. Hornsteingänge sind Absätze der freigewordenen Kieselsäure. Kaolinsandsteinlager sind im Steinkohlenbecken von Pilsen im Abbau begriffen. In den Waldkarpathen sind die Lagerstätten von Sztrajuyan und Dubrinics, im ungarischen Erzgebirge Hollóháza und Radvany. Große Kaolinlager, wohl vorwiegend postpneumatolytischer Entstehung, besitzen England in Cornwall und Devonshire, Frankreich südlich von Limoges, sowie im Departement Allier. In den Bergen von Tolfa in Italien, bei Spezia, mehrerorts in Spanien, Griechenland, Rußland, Norwegen, Schweden und auf der Insel Bornholm wird Kaolin gewonnen. China besitzt Kaolinlager in den Provinzen Kiangsi, Kungtung usw., Hauptindustrieort ist Kingtechen. Japan, Indien, Australien, Amerika haben gleichfalls ihre eigenen Lager. Nicht selten ist dem Kaolin etwas FeS_2 beigemengt. Es entstehen dann auch Al-Sulfatverbindungen, wie Alunit usw.

Die Walkerde kann bereits erhebliche Mengen von Fe_2O_3, CaO, MgO enthalten. Sie ist gelartig (Westerwald und Roßwein in Sachsen, Bedfordshire und Buckinghamshire in England, Nordamerika, Türkei, Indien usw.).

Das dem Kaolinit entsprechende kristallisierte Ferrisilikat ist der Nontronit. (Nontron im Departement Dordogne, Frankreich, in Bayern und Böhmen). Der Pyrophyllit (monoklin oder rhombisch) $[SiO_6 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{H_2}$ findet sich mehr als hydrothermale Bildung auf Quarz- oder Erzgängen (z. B. Devonshire, England; Ural; Nordamerika).

Leicht verwitterbar sind die Magnesium- und Eisensilikate. Die Chlorite, Serpentine und der Talk (siehe Seite 465) können allerdings nicht eigentlich als Produkte der Oberflächenverwitterung angesehen werden, sondern mehr als solche einer Metamorphose unter geringer Bedeckung. Gelartigen Charakter besitzt hingegen der Meerschaum oder Sepiolith von der ungefähren Zusammensetzung $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2$—$4H_2O$. Er ist selbst aus Serpentin hervorgegangen und findet sich meist in jungen sedimentären Absätzen am Fuß der Serpentinhügel.

Die wichtigste Lagerstätte liegt bei Eski-Schehir in Kleinasien. In Griechenland findet er sich auf Negroponte, in Bosnien bei Kremna und Branešci. In Mähren sind kleinere Lagerstätten bei Hrubschitz und Biskupka. Andere Vorkommnisse werden aus Frankreich, Spanien, Neu-Mexiko in Nordamerika und Pennsylvanien genannt.

Das amorphe, wasserhaltige Magnesiumsilikat Gymnit tritt in Serpentinen von Massachusetts und von Kraubat in Steiermark, sowie in metamorphen Dolomitkalken von Predazzo und Passau auf.

Der Saponit oder Seifenstein (Cornwall) ist ähnlicher Entstehung. Der nickelhaltige, gelartige Garnierit ist hauptsächlich von Neucaledonien und Oregon bekannt. Bei der Serpentinbildung und Serpentinverwitterung bildet sich vor allem Magnesiumkarbonat in dichter Form.

Krusch konnte in Mazedonien unterscheiden zwischen mächtigen Spaltenausfällungen und netz-aderförmigen Magnesitvorkommnissen. Der Kieselsäuregelgehalt ist daneben als Quarz oder Opal abgeschieden worden. Eisen findet sich zum Teil im Karbonat. Derartige, bisweilen abbauwürdige Magnesitvorkommnisse sind weit verbreitet, die bedeutendsten sind in Mazedonien (Kayatschali, Vasilika, Vavsos, Kran-Mahale) und Griechenland (Euböa, auf Lemnos, Lymny und Kymassi, Perachora, in Lokris, Phthiotis, Mondonli).

Im Gegensatz dazu sind die kristallisierten Magnesitvorkommnisse vom Typus Hall in Tirol (in Begleitung triasischer Salzablagerungen mit Breunnerit), vom Typus Greiner im Zillertal (in Talk und Chloritschiefer als äußerste Zone eines Serpentinstockes), vom Typus Veitsch in Tirol (in älteren Sedimentschichten eingelagerte Zonen) nach *Redlich* metasomatische bis metamorphe Bildungen.

Die vom Hall-Typus entstanden wohl durch Umwandlung von Calciumkarbonat durch die Mg-reiche Restlösung des Meerwassers, die vom Greiner-Typus sind epimetamorphe Bildungen unter dem Einfluß kohlensäurehaltigen Wassers, die vom Veitsch-Typus scheinen aus Calcit über das Zwischenprodukt Dolomit unter dem Einfluß von Magnesiumbikarbonatlösungen nachträglich entstanden zu sein. Pyrit, Dolomit, Talk, Rumpfit (Chloritart) sind ständige Begleiter, besonders in den Steiermärkischen Vorkommnissen (Leoben, Ennstal, Trieben, Bruck, Turnau).

Mit der Verwitterung steht auch zumeist in Zusammenhang die Bildung von Türkis oder Kallait (vorwiegend $2Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ mit Cu) in Spalten oder Adern von Eruptivgesteinen, Kieselschiefern und Sandsteinen.

Er findet sich in einem stark zersetzten Trachyt am Berge Ali-Mirsai bei Maadan (Maaden) in Persien (vorwiegend blaßblau gefärbt). Auch bei Tabbas, Kermân, Mashîz, Yezd usw. wird in Persien Türkis gefunden. Weitere Lagerstätten sind in Turkestan, bei Wadi Meghâra und Wadi Ginne auf der Sinaihalbinsel, am Mount Chalchihuitl in Neu-Mexiko (vorwiegend grün gefärbt), in Arizona, Californien, Colorado, Nevada usw. Türkis ist ein amorphes Mineral, das in mugeliger Form geschliffen als Halbedelstein Verwendung findet. Ihm verwandt ist der jedoch öfters kristallisierte Blauspat oder Lazulith, der unter anderem auf Quarzadern in Tonschiefern bei Werfen in Salzburg auftritt.

Besonderes Interesse besitzen die mit der Verwitterung in Verbindung stehenden Umbildungsprozesse der Erzlagerstätten. Hier ist es vor allem, wo man eine Oxydationszone von einer Zementationszone zu unterscheiden hat. Die meisten Erzlagerstätten enthalten Sulfide, die durchwegs den Atmosphärilien gegenüber unbeständig sind. Sie werden leicht zersetzt und gehen dann zum Teil in Lösung. Wo Eisen primär vorhanden ist, reichert sich dieses als Limonit im Verwitterungsrückstand an (Eiserner Hut der Lagerstätten), die übrigen gelösten Stoffe können mit dem Wasser in die Tiefe sinken und sich im Grundwassergebiet wieder niederschlagen. So entstehen unter der Oxydationszone oft Zonen mit Anreicherungen von wertvollen Metallen, die sogenannten Zementationszonen. Die meisten Erzlagerstätten werden in dieser Zone natürlicher Anreicherung abgebaut. Die Mächtig-

keit derartiger Bildungen ist naturgemäß wieder von den klimatischen Faktoren abhängig. Warmes Klima und starker Regenfall begünstigen die chemischen Reaktionen. Besondere Bedeutung erlangt die Lage des Grundwasserspiegels. Dieser folgt im allgemeinen dem äußeren Relief, gleicht aber dessen Unregelmäßigkeiten etwas aus. Er wandert mit fortschreitender Erosion und mit der Jahreszeit. Es entsteht eine Zwischenzone, die zu Zeiten starker Niederschläge mit Grundwasser erfüllt, zu Zeiten geringer Niederschläge davon frei ist. Die Wasserzirkulation erfolgt von oben bis zum Grundwasser rascher als im Gebiet des Grundwassers. Darunter folgt schließlich eine Zone mit stagnierendem Wasser. In stark porösen oder zertrümmerten Gesteinen kann Oberflächenwasser über 1000 m in die Tiefe sinken, anderorts wird nach wenigen 100 m bereits nicht mehr eigentliches Oberflächenwasser angetroffen. Eine große Rolle für die Mächtigkeit der Zementationszone spielt die Durchlässigkeit der gangartigen Erzlagerstätten. Ist sie gering, so gehen die Lösungen der Grenze gegen die Gesteine nach und verlieren sich in Klüften und Adern. Nur wenn die Lösungen in der Lagerstätte selbst hinunterwandern, werden sie in der Tiefe von den Metallverbindungen gefällt und bringen eine Erzanreicherung hervor. Bedeutsam für die Stärke der Sekundärprozesse auf Erzlagerstätten sind fernerhin das Alter der Oberflächenverwitterung und die geologische Geschichte. In nördlichen Gebieten haben beispielsweise die Gletscher der Eiszeit einen großen Teil der Eisernen Hutbildung weggetragen.

In der Oxydationszone überwiegt die Lösung den Absatz. Oxyde bezw. Hydroxyde von Eisen, Aluminium und Mangan bleiben als Verwitterungsrückstand zurück. Im Siegerland sind die Spateisengänge bis zu 60 m und mehr Tiefe in Brauneisenerz umgewandelt. Sehr intensive Oxydationszonen besitzen manche Lagerstätten von Chile, Arizona und Nevada (z. T. über 100 m). Bei Bisbee in Arizona findet man Oxydationswirkungen bis in eine Tiefe von 1600 Fuß, bei Tintic (Utah) bis 2000 Fuß. Auch bei Přibram in Böhmen läßt sich nach *Beck* die Oxydation 200—900 Fuß unter der Oberfläche noch erkennen. Die Kupfererze sind in der Oxydationszone zum größten Teil ausgelaugt. So findet man in der primär an Magnetkies und kupferhaltigem Pyrit reichen Lagerstätte von Ducktown in Tennessee nächst der Oberfläche fast reines limonitisches Eisenerz. Darunter folgt eine reiche Zementationszone von Kupferglanz und Kupferoxyd.

Chloride treten in großen Mengen nur in relativ aridem Klima auf und in Gebieten, die Salzbinnenseen oder Salzsteppen besitzen (Atakamit in Chile). Auch das Meerwasser kann Chloridbildungen erzeugen (Laurion in Griechenland). Edelmetalle, die in Verbindungen oder Kiesen auftreten, werden als gediegene Metalle ausgeschieden, da sie

nicht oder schwer oxydierbar sind. Viele gehen auch als Verbindungen in Lösung und reichern sich wie die anderen Schwermetalle in der Zementationszone an.

Für die Beurteilung der Vorgänge in der Zementationszone ist zunächst die Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Sulfide von Bedeutung. *Weigel* gibt folgende Zahlen:

		Molgramm $\times 10^{-6}$ im Liter
MnS	kristallisiert	54,5; frisch gefällt 71,60
Magnetkies	"	53,6; FeS frisch gefällt 70,1
Pyrit	"	40,8—48,9
Wurtzit	"	28,82; ZnS frisch gefällt 70,60
Zinkblende	"	6,6
Millerit	"	16,29; NiS frisch gefällt 39,7
Greenockit	"	8,99; CdS frisch gefällt 9,00
Kubische Form von Cu_2S		3,1; CuS frisch gefällt 3,51
Bleiglanz kristallisiert		1,21; PbS frisch gefällt 3,6
Silberglanz	"	0,55; Ag_2S frisch gefällt 0,55
As_2S_3 frisch gefällt		2,1; Bi_2S_3 frisch gefällt 0,35
HgS frisch gefällt		0,054; SnS kristallisiert 0,14.

Die schwer löslichen Sulfide werden im allgemeinen von den leichter löslichen niedergeschlagen, indem diese selbst in Lösung gehen. *Schuermann* hat in dieser Richtung Experimente angestellt, die dringend der Neubearbeitung vom physikalisch-chemischen Standpunkte (der Gleichgewichtslehre) aus bedürfen. Die als Sulfate gelösten Schwermetalle können auch von alkalisch reagierenden Silikaten gefällt werden. Versuche von *Sullivan* haben dies dargetan. Albit im Kontakt mit Kupfersulfatlösung entzog während 12 Stunden der Lösung, die ursprünglich in 50 cm³ 0,1266 g Cu enthielt, 0,0923 g Cu. In 50 cm³ befanden sich nun 0,898 g des Albites (vorwiegend der Alkalien) in Lösung. Es wird sich vorwiegend Na_2SO_4 gebildet haben. Wichtig sind auch die Untersuchungen von *Allen* und Mitarbeitern über die Abhängigkeit der Ausscheidungen dimorpher Substanzen von Lösungsgenossen. Sie haben gezeigt, daß Markasit, Wurtzit und Metacinnabarit vorwiegend aus sauren, Pyrit, Zinkblende, Zinnober aus alkalischen Lösungen ausfallen. Nun sind die Verwitterungslösungen vorwiegend sauer (durch Schwefelsäure- und Kohlensäurebildung), die primären Lösungen vorwiegend alkalisch, Markasit, Wurtzit, Metacinnabarit sind daher häufig Sekundärmineralien. In der Tiefe wirken ferner primäre Sulfide reduzierend auf die einsickernden Lösungen. Pyrit, Kupferkies, Bleiglanz vermögen beispielsweise aus Gold- oder Silberlösungen gediegen Gold oder Silber abzuscheiden. Nickelkies fällt Wismut aus.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen mögen über die hauptsächlichsten Schwermetallverbindungen einige Angaben hinsichtlich primärer, oxydationsartiger oder zementationsartiger Bildung erfolgen, wobei Zusammenstellungen von *Emmons* benutzt werden.

Das wichtigste primäre Kupfererz ist Kupferkies oder Chalkopyrit ($Cu_2S \cdot Fe_2S_3$). Daneben treten primär noch auf Enargit ($3Cu_2S \cdot As_2S_5$), Kupfer-

fahlerz ($4 Cu_2S \cdot Sb_2S_3$), Tennantit ($4 Cu_2S \cdot As_2S_3$), Famatinit ($3 Cu_2S \cdot Sb_2S_5$), Bornit ($5 Cu_2S \cdot Fe_2S_3$) zum Teil auch Kupferglanz (Chalcocit) Cu_2S und gediegen Kupfer. In der Oxydationszone zersetzt sich Kupferkies unter Eiserner Hutbildung. Typische Oxydationsmineralien sind Chalkanthit oder Kupfervitriol ($CuSO_4 \cdot 5 H_2O$), Pisanit ($(Cu, Fe)SO_4 \cdot 7 H_2O$), Brochantit ($CuSO_4 \cdot 3 Cu(OH)_2$), Malachit ($CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), Azurit ($2 CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), Dioptas ($CuH_2(SiO_4)$), Chrysokoll ($CuH_4(SiO_5)$), Cuprit ($Cu_2O$), Tenorit ($CuO$).

Kupfervitriol ist in Butte, Montana (siehe Seite 547) so häufig, daß es zeitweise abgebaut wurde. Es findet sich in der Silberbow Mine in Form prächtiger Stalaktiten (auch bei Herrengrund, Goslar, Moldawa usw.). Pisanit ist seltener, schöne Kristalle stammen beispielsweise von Bingham in Utah, Stalaktiten von Butte in Montana. Zusammen mit Boothit ($CuSO_4 \cdot 7 H_2O$) ist Pisanit von Californien bekannt. Brochantit ist im Clifton Morenci Distrikt von Arizona, bei Nischni Tagilsk, Rezbánya, Nassau, in Chile nicht selten. Am weitesten verbreitet sind Azurit und Malachit, die häufig etwa nach den Gleichungen

$$2 CuSO_4 + 2 H_2Ca(CO_3)_2 = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2 CaSO_4 + 3 CO_2 + H_2O \text{ bezw.}$$
$$2 CuSO_4 + 2 CaCO_3 + 5 H_2O = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2 [CaSO_4 \cdot 2 H_2O] + CO_2 \text{ oder}$$
$$3 CuSO_4 + 3 CaCO_3 + 7 H_2O = 2 CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 3 [CaSO_4 \cdot 2 H_2O] + CO_2$$

entstehen. Auch Rotkupfererz geht weiterhin in Malachit über (siehe Pseudomorphosen). Azurit kann sich in Malachit umwandeln, seltener entsteht daraus durch reduzierende Lösungen Kupfer. Mit Malachit und Azurit (Kupferlasur) ist Chrysokoll vergesellschaftet (Schneeberg, Kupferberg, Rezbánya, Moldawa, Bisbee und Globe in Arizona, Butte Montana, Cripple Creek usw.).

Dioptas wird daraus durch Kristallisation entstehen können. In Klüften von Kalkstein wurde Dioptas in der mittleren Kirgisensteppe entdeckt. Der ähnlich zusammengesetzte Bisbeeit ist rhombisch. Vauquelinit und Furnait sind Pb-Cu-Cr-Posphate-Arsenate. Cuprit ist weitverbreitet, Tenorit seltener (eher noch amorph als Kupferpechblende). Nantokit $CuCl$ und Atakamit $CuCl_2 \cdot 3 Cu(OH)_2$ sind nicht häufig (Burra Burra in Australien, Algodonbai in Bolivien, Copiapö in Chile, Gila County in Arizona).

Zementationserze sind besonders Kupferglanz (Cu_2S), Covellin (CuS), Bornit ($Cu_2S \cdot Fe_2S_3$), zum Teil auch Kupferkies.

Kupferglanz ersetzt dabei gerne Pyrit (z. B. Butte, Montana). Nur in seltenen Fällen ist der Kupferglanz primäres Mineral. In den Copper Mountains von Britisch Columbien fand *Kemp* folgende sekundäre Assoziation: Bornit, Covellin und Limonit, Kupferglanz, Kupferkies (in der Reihenfolge der Bildung).

Von den Silbererzen können gediegen Silber, Silberglanz (Argentit $= Ag_2S$), Pyrargyrit ($3 Ag_2S \cdot Sb_2S_3$), Stephanit ($5 Ag_2S \cdot Sb_2S_3$), Polybasit ($9 Ag_2S \cdot Sb_2S_3$), Silberfahlerz, Proustit ($3 Ag_2S \cdot As_2S_3$), Pearceit ($9 Ag_2S \cdot As_2S_3$) und die Telluride primär sein. Die Sulfosalze sowie gediegen Silber, zum Teil auch Silberglanz und Silberfahlerz sind aber mindestens ebenso häufig sekundär und der Silbergehalt wird oft primär im Bleiglanz vorhanden gewesen sein. Sicher sekundär sind Kerargyrit ($AgCl$), Bromyrit ($AgBr$), Embolit [$Ag(Cl, Br)$], Jodyrit (AgJ).

Kohlrausch hat die Löslichkeit verschiedener Silbersalze wie folgt bestimmt (obere Zahl = Gramm im Liter Wasser, untere Zahl Grammole).

Ag_2SO_4	Ag_2CO_3	$AgNO_3$	$AgCl$	$AgBr$	AgJ
5,5	0,03	2134	0,0016	0,001	0,000003
0,02	0,0001	8,6	0,00001	0,0000006	0,00000001

Höhere Konzentrationen von Alkalichloriden erhöhen aber die Löslichkeit des Silberhalogens infolge von Bildung der Verbindungen $AgCl \cdot R^{I}Cl$. Kerargyrit wurde im berühmten Comstock Lode bis in eine Tiefe von 900 Fuß gefunden. Aus Rotgiltigerzen (Proustit und Pyrargyrit) entsteht bei der Verwitterung häufig Silberglanz oder gediegen Silber. Gold ist in schwefelsauren Lösungen kaum löslich, wohl aber bildet es Verbindungen mit Cl, besonders Cl im sogenannten naszierenden Zustand. Einmal als Chlorid in Lösung, wird es durch $MnCl_2$, $MnSO_4$, $FeSO_4$ usw. leicht als gediegenes Metall wieder niedergeschlagen. Gediegen Gold findet sich in der Oxydationszone und Zementationszone gern angereichert. Die Telluride (Petzit, Sylvanit, Krennerit, Calaverit) von Gold und Silber sind bis jetzt vorwiegend als primär betrachtet worden.

Das primäre wichtigste Bleimineral ist Bleiglanz. Oxydationsprodukte sind Mennige Pb_3O_4, Massicot PbO, Plattnerit PbO_2, Plumbojarosit $Pb[Fe(OH_2]_6(SO_4)_4$, Leadhillit $PbSO_4 \cdot 2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, Anglesit $PbSO_4$, Cerussit $PbCO_3$, Pyromorphit $3Pb_3(P_2O_8) \cdot PbCl_2$. Selten tritt gediegen Pb auf.

Pyromorphit ist häufig mit Limonit vergesellschaftet. Er findet sich in der Oxydationszone in Gängen bei Freiberg, Zellendorf, Přibram, Mies, Braubach, Ems, Schapbach, Philippsburg in Montana, Creede in Colorado, Coeur d'Alene Distrikt in Idaho usw. Bleiglanz ist im übrigen ein ziemlich persistentes Mineral, das auch sekundär sich wieder niederschlägt, ähnlich wie Zinkblende, nur daß an deren Stelle sich häufig Wurtzit bildet. Im übrigen wird man im Kapitel über Pseudomorphosenbildung manche Angaben finden. Von den Gangmineralien treten sekundär gebildeter Gips, Baryt, Coelestin, Jarosit ($K_2O \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 6H_2O$, amorph) neben den Karbonaten nicht selten auf. Krokoit $PbCrO_4$ (Rotbleierz) ist wohl durchwegs eine sekundäre Bildung, ebenso Wulfenit $PbWO_4$ und Phoenicochroit $Pb_3Cr_2O_9$.

Wie die Erzlagerstätten einen eisernen Hut, erlangen die Salzlagerstätten unter dem Einfluß der Tagewässer einen Salzhut. wobei eine Reihe von Salzen aus den Solen neu auskristallisieren können. Kainit und blaues Steinsalz sind sehr häufig so gebildet worden.

Mit den Bildungen der Zementationserze können mannigfache Prozesse in sedimentären Gesteinen in Parallele gestellt werden. Die Gesamtheit der diagenetischen Prozesse hat große Ähnlichkeit mit den soeben besprochenen Vorgängen. Es sind die hauptsächlichsten Bildungen bereits erwähnt worden, hingegen muß auf die konkretionären Paragenesen noch kurz hingewiesen werden. Ein großer Teil dieser wird erst verständlich, wenn wir den Vorgang der Versteinerung kennen. Die tierischen und pflanzlichen Überreste, welche in einem Sedimentationsgebiet sich niedersetzen, stellen vor der Umgebung ausgezeichnete Stellen dar, an denen sich nun besondere chemische Prozesse der Umwandlung abspielen. Die Auszeichnung kann nur in der Struktur liegen, sie wird aber meistens auch eine chemische sein. Die Weichteile der Tiere verwesen und liefern so Schwefel-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen, Bitumen usw. Die entstandenen Hohlräume sind für Absatz besonders günstig. Oder es hat das Skelett eine andere Zusammensetzung als die umgebende Masse und wird so zum Zentrum einer kristallinen Ausscheidung aus ebenfalls anders zusammengesetzten Lösungen. Weiterhin tritt in den Hartteilen eine Umkristallisation auf, es entsteht beispielsweise aus Aragonit Calcit. Manche dieser nach-

träglichen Prozesse (oft noch unter Wasserbedeckung) sind den Pseudomorphosenbildungen durchaus analog. Andere Versteinerungsprozesse (z. B. die Verkieselung von Hölzern) können auch schon während der Lebenszeit beginnen.

Die wichtigsten als Versteinerungsmittel auftretenden Mineralien sind nach *Blum* die folgenden:

Es werden Calcit und Aragonit verdrängt durch: Dolomit, Gips, Fluorit, Phosphorit (dichter Apatit), Siderit, Roteisenerz, Brauneisenerz, Goethit, Pyrit, Markasit, Vivianit, Psilomelan, Baryt, Coelestin, Strontianit, Kupferglanz, gediegen Kupfer, Kupferkies, Buntkupfererz, Bleiglanz, Wulfenit, Zinkblende, Smithsonit, Zinnober, Chalcedon, Opal, Glaukonit. Die Sulfide sind häufig Versteinerungsmittel, da die organischen Verwesungsprodukte reduzierend auf Sulfatlösungen wirken. Deshalb ist auch schon Schwefel als Versteinerungsmittel gefunden worden. Aus den Sulfiden sind wohl meist erst nachträglich Cerussit, Anglesit, Malachit, Kupferlasur, Zinkblende entstanden. In den Hohlräumen der Gerüste kristallisieren Calcit, Coelestin, Strontianit, Baryt, Quarz aus. Pflanzenteile verkieseln leicht unter der Einwirkung von Alkalisilikatlösungen. Es bilden sich Quarz, Hornstein, Feuerstein, Chalcedon oder Opal.

Die Konkretionen stellen nun verhärtete und meist auch chemisch abweichende Stellen in den Sedimentablagerungen dar. Es ist an einem bestimmten Punkt im Sediment eine Mineralsubstanz ausgeschieden worden. Durch weitere Stoffzufuhr hat Wachstum nach außen ins Gestein hinein in beschränktem Umfange eingesetzt. Die Konkretionen sind daher vom Zentrum nach außen gewachsen und zeigen häufig eine radialstrahlige bis konzentrisch schalige Textur. Es können Kristallkonkretionen sein, wie die von Pyrit, Markasit, Baryt, Coelestin, Calcit oder Gips in Tonen, Mergeln oder Sanden. Oder es sind kugeligsphäroidische Gebilde ohne idiomorphe Kristallformen. Gips, Pyrit, Markasit liefern neben Phosphorit, Jaspis, Chalcedon auch hierfür Beispiele. Nierig bis traubig sind meistens die Konkretionen von Glaskopfarten, also kolloidalen Substanzen. Durch Schrumpfung, infolge Alterung werden sie bisweilen hohl oder halbhohl (Kern in Schale = Klapperstein).

Rosenbusch unterscheidet fernerhin noch lentikulare, knollige, plattenförmige Konkretionen. Zu den ersteren wären die Sphärosiderite in Tonschiefern und die Septarien zu rechnen. Die Septarien sind Mergellinsen in Ton, die durch lokale Konzentration des Calcitgehaltes verhärtet sind. Senkrecht zur Austrocknungsfläche sind sie oft zerklüftet, und in den Klüften haben sich mancherlei Mineralien abgesetzt. Ihnen verwandt sind die knolligen Konkretionen, z. B. die Kalkkonkretionen in Löß (Lößkindel), die Feuersteinknollen in Kalken, der Menilit (Opal) in Klebschiefern, mergelige Konkretionen in Tonen. Plattenförmige Konkretionen sind an Schichtfugen gebunden. In Tonen sind faserige Mineralien (Faserkalk, Fasergips, Fasersalz, Fasercoelestin) von den Schichtflächen aus gewachsen. Bei manchen von einem Punkt aus gewachsenen Konkretionen mag der erste Anstoß zu Konkretionsbildung von organischen Substanzen ausgegangen sein.

In den heutigen Meeren findet man häufig Phosphat- und Manganoxyd- oder Manganhydroxydkonkretionen. Die ersteren sind wohl sicher organischen Ursprungs, sie enthalten Calciumphosphat und Karbonat in Mischung mit Sand und Ton.

Sie haben in alten Sedimenten viele Äquivalente. (Beispielsweise: die Phosphatknollen im Stringocephalenkalk und Dolomit zwischen Taunus und Westerwald, in der subhercynischen Zone des Harzes, in verschiedenen mesozoischen Schichten am Südufer der Ostsee, im Silur und in der Kreide von Rußland, in kambrischen, liasischen, cretacischen und tertiären Schichten von England, in der Kreide von Belgien mit Feuersteinknollen, in der Kreide von Frankreich, Spanien, von Algier und Tunis (da auch in miocänen Schichten) usw.

Vivianit ($Fe_3P_2O_8 \cdot 8H_2O$), Ludlamit ($2Fe_3P_2O_8 \cdot Fe(OH)_2 \cdot 8H_2O$), Strengit ($FePO_4 \cdot 2H_2O$), Beraunit ($2FePO_4 \cdot Fe(OH)_3$), Kraurit (Eisenoxydphosphat), Wavellit ($Al_2P_2O_8 \cdot Al(OH)_3 \cdot 5H_2O$), Variscit usw. haben, wenn sie in Sedimenten auftreten, oft eine ähnliche Entstehung oder sie sind sekundär auf Klüften auskristallisiert (dann ähnlich gebildet wie Türkis, siehe Seite 596). Die Bildung der Manganoxyd- beziehungsweise Hydroxydkonkretionen ist nach *Murray* auf die Zersetzung vulkanischer, Mn enthaltender Substanzen zurückzuführen.

Die Feuersteinknollen führen wieder sehr oft Reste von Organismen, die Kieselgerüste besitzen, so daß für viele von ihnen gemischt organogen-minerogene Entstehung wahrscheinlich wird. Besonders häufig sind sie in der Kreide, beispielsweise auf Rügen und Möen, in Jütland, in England, Belgien, Frankreich. Mit konkretionären Bildungen verwandt sind die sogenannten Nagelkalke oder Tutenmergel, deren verhärtete Partien eine eigenartige Struktur besitzen.

Schließlich müssen wir in Analogie mit den Zementationsprozessen alle diejenigen Bildungen zum sedimentären Zyklus rechnen, welche wenig von der Oberfläche entfernt durch vorwiegend niedersteigende oder vados zirkulierende kalte, wässerige Lösungen ausgeschieden worden sind. Oft ist die Substanz vom Nebengestein direkt ausgelaugt worden. Calcitadern in Kalksteinen, Strontianit im Münsterschen Kreidebecken Westfalens, Coelestin (z. B. bei Giershagen und Obergembeck in Zechsteinkalken, bei Dornburg-Jena und bei Bristol in England in Mergeln), Baryt in Kalken, Dolomiten und Mergeln mögen von den vielen derartigen Bildungen genannt werden.

Im Buntsandstein von Waldshut (Baden) sind beispielsweise in Drusen Karneol, Quarz, Calcit, Baryt, Fluorit, Dolomit, Bleiglanz, Kupferkies, Markasit ausgeschieden. Eine Karneolschicht ist hier zwischen Sandsteinen vorhanden. Haarkies findet sich mit Baryt und Pyrit in Kohlen (Saarbrücken). In Klüften des Karpathensandsteins von Marmoros Szigeth sind wasserklare Bergkristalle auskristallisiert usw. Vanadinhaltige Mineralien wie Roscoelith und besonders Carnotit wurden in Sandsteinen von Placerville, ferner Le Sal Creek in West-Colorado gefunden. Metahewettit findet sich von Gips begleitet als Imprägnation in Sandsteinen von Paradox Valley (Californien) und Tompsons (Utah). Er hat die gleiche Zusammensetzung wie der Hewettit ($CaH_2V_6O_{17} \cdot 8H_2O$).

Eine Trennung von den Mineralparagenesen des metamorphen Zyklus und des letzten Teiles des magmatischen Zyklus ist kaum streng durchführbar. Diesen Vorbehalt im Auge, mag an dieser Stelle der

Schwerspatgänge (besonders in Deutschland) sowie mancher Fluoritgänge gedacht werden. Die häufige Assoziation der Schwerspatgänge mit Zechstein und Buntsandstein macht es wahrscheinlich, daß mindestens ein Teil des Gehaltes den Sedimenten entstammt, daß es sich um von oben neu gefüllte Gänge handelt. Blei- und Zinkerze, Kupfer-Eisen-Nickel-Kobalterze, Quarz, Fluorit sind oft Begleiter, brauchen aber nicht mit Baryt isogenetisch zu sein (Harz, Hessen, Nassau, Spessart, Odenwald, Schwarzwald). Einige Lager sind metasomatisch, Harz, Westfalen, Fleurus in Belgien). In Washington County, Nordamerika, tritt Baryt als Ausfüllung von Spalten und Hohlräumen in Dolomit auf. Er hat sich auch im Verwitterungslehm infolge seiner Schwerlöslichkeit angereichert.

Fluorit ist ein typisches Gangmineral und ist häufig mit Bleizinkerzgängen oder mit Schwerspat oder Quarz vergesellschaftet. Er ist wohl meist als eine Bildung des magmatischen Zyklus aus Thermalwässern entstanden, aber als persistentes Mineral kann er sich sicher auch aus kalten Lösungen ausscheiden.

4. Metamorphe und zu Metamorphosen gehörige Mineralassoziationen

Die Grundtatsachen der Metamorphose oder der Umwandlung von Mineralparagenesen sind uns nach all den vorhergegangenen Erörterungen ohne weiteres verständlich. Wir haben gesehen, wie ein einzelnes Mineral, das in mehreren Modifikationen auftritt, sich bei Änderung von Temperatur und Druck umwandelt, wie ganze Mineralparagenesen, beispielsweise unter dem Einfluß der Oberflächenbedingungen (Verwitterung) in neue übergehen. Es wird uns selbstverständlich erscheinen, daß ganz allgemein unter gewissen Bedingungen gebildete Mineralgesellschaften unbeständig werden können, wenn sie im Laufe geologischer Epochen unter andere Bedingungen gelangen. Sobald sie aber unbeständig sind, haben sie die Tendenz, sich in die beständigeren Modifikationen umzuwandeln. Es treten bei günstiger Konstellation aller übrigen Faktoren Reaktionen auf, die zu einer neuen Mineralparagenese führen.

Wenn wir beispielsweise ein Gemenge von Quarz und Calcit (SiO_2 und $CaCO_3$), dessen weite Verbreitung im sedimentären Zyklus die große Haltbarkeit unter diesen Bedingungen beweist, erhitzen, so findet eine Reaktion statt, die je nach dem Mengenverhältnis gemäß den Gleichungen:

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows CaSiO_3 + CO_2 \quad \text{oder}$$
$$2\,CaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows Ca_2SiO_4 + 2\,CO_2 \quad \text{verläuft.}$$

Es entstehen Calciummetasilikat (natürlich als Wollastonit) oder Calciumorthosilikat oder beide zusammen.

Betrachten wir die Reaktion

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows CaSiO_3 + CO_2$$

etwas näher. Sie spielt sich in einem System ab, dessen unabhängige, variable Komponenten zu CaO, CO_2, SiO_2 angenommen werden können (siehe Seite 318). Jede von den vier auftretenden Phasen Calcit, Quarz, Wollastonit, Kohlendioxyd als Gas läßt sich ihrem Chemismus nach in diesen drei Komponenten ausdrücken. Nach der Phasenregel sind in einem System von n-Komponenten bei beliebiger Temperatur und beliebigem Druck höchstens n-Phasen miteinander im Gleichgewicht. (Siehe Seite 471.) $n+1$ Phasen sind gleichzeitig miteinander im Gleichgewicht, wenn Temperatur und Druck in einer gewissen Beziehung zueinander stehen. Die vier Phasen der oben hingeschriebenen Gleichung ($3+1$, ternäres System) koexistieren bei Atmosphärendruck nur bei einer einzigen, genau bestimmten Temperatur. Im P-T-Diagramm liegen die P-T-Werte des Vierphasengleichgewichtes Calcit, Quarz, Wollastonit, Kohlendioxyd auf einer Kurve. Zu jedem Druck gehört eine bestimmte Gleichgewichtstemperatur. Die Kurve hat die gleiche Bedeutung wie die Umwandlungskurve zweier Modifikationen im Einkomponentensystem $[(n = 1)$, dann $n + 1 = 2]$. (Siehe Seite 325.)

Es handelt sich um monovariante Gleichgewichte (siehe Seite 472), und es gelten eine Reihe von Beziehungen, die bei den Modifikationsänderungen besprochen worden sind, auch hier. Die zwei wichtigsten sind die folgenden:

1. Die aus einer $(n+1)$-Phasenreaktion bei konstanter Temperatur unter Volumenabnahme sich bildenden Systeme sind bei höheren, die unter Volumenzunahme sich bildenden Systeme sind bei niedrigeren Drucken beständig.

Der Sinn dieses Satzes ist folgender. Gehen wir von einem Punkt der $(n+1)$-Phasenkurve aus, bei dem alle $(n+1)$-Phasen im Gleichgewicht sein können, und ändern wir unter Beibehaltung der Temperatur den Druck, so muß (da ja die Gleichgewichtskurve verlassen wird) mindestens eine der vier Phasen verschwinden. Das heißt, die Reaktion verläuft nach einer Seite der Gleichung hin, bis eine Phase aufgebraucht ist. Sie verläuft nun bei Druckerhöhung nach der Seite, welche gleichzeitig einer Volumverkleinerung entspricht, bei Druckerniedrigung nach der Seite, welche einer Volumvergrößerung gleichkommt. In unserem Beispiel ist die Sachlage klar. CO_2-Gas wird entwickelt, wenn die Reaktion nach rechts verläuft, dadurch wird zweifellos das Volumen, welches das System einnimmt, größer. Die Reaktion

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows CaSiO_3 + CO_2$$

wird somit bei konstanter Temperatur nach rechts hin getrieben, wenn der Druck erniedrigt wird, sie wird nach links getrieben, wenn der Druck erhöht wird. Aus Calcit, Quarz, Wollastonit, Kohlendioxyd entstehen somit bei Druckverminderung (T konstant)

Wollastonit, Kohlendioxyd, Calcit (es ist Quarz verschwunden), oder
Wollastonit, Kohlendioxyd, Quarz (es ist Calcit verschwunden);

bei Druckerhöhung:

Calcit, Quarz, Wollastonit (es ist CO_2 verschwunden),
Calcit, Quarz, Kohlendioxyd (es ist Wollastonit verschwunden).

Welche von den je zwei Kombinationen entsteht, hängt natürlich davon ab, was für eine Phase auf der Seite der unbeständig gewordenen zuerst verschwindet, ist somit eine Folge der Ursprungszusammensetzung.

Zeichnen wir das Konzentrationsdreieck (siehe Seite 354) $CaO - SiO_2 - CO_2$ (Molekularprozente, Fig. 555). Dann ist das Feld, das irgendwelche Konzentrationsgemische von CO_2, SiO_2, Calcit, Wollastonit einnehmen, durch das von diesen Stoffkonzentrationen als Ecken bestimmte Trapez charakterisiert. Dieses Trapez zerfällt bei bei niederem Druck in die beiden Dreiphasendreiecke Wollastonit, CO_2, Calcit und Wollastonit, CO_2, Quarz; bei höherem Druck in die beiden Dreiecke Calcit, Quarz, Wollastonit und Calcit, Quarz, CO_2. Denken wir uns, von einem bei niederen Drucken

beständigen Gemisch ausgehend, den Druck sukzessive über den Vierphasengleichgewichtsdruck hinaus erhöht. Handelt es sich um ein Gemisch von CO_2, Wollastonit, Quarz

innerhalb Δ DBM, so entstehen daraus $\longrightarrow$ Calcit, Wollastonit, Quarz
(es verschwindet CO_2 und entsteht Calcit),

innerhalb Δ BMC, so entstehen daraus $\longrightarrow$ Calcit, Quarz, CO_2
(es verschwindet Wollastonit und entsteht Calcit).

Ist das Ausgangsgemisch bestehend aus Calcit, Wollastonit, CO_2

innerhalb Δ DME, so entstehen daraus $\longrightarrow$ Calcit, Wollastonit, Quarz
(es verschwindet CO_2 und entsteht Quarz),

innerhalb Δ EMC, so entstehen daraus $\longrightarrow$ Calcit, Quarz, CO_2
(es verschwindet Wollastonit und entsteht Quarz).

Wir sehen daraus, wie die Kenntnis der Volumenverhältnisse einer $(n+1)$-Phasenreaktion uns gestattet, eine Reihe genauer Daten über das Verhalten der Systeme bei Druckänderung (konstante Temperatur vorausgesetzt) abzuleiten. Beim Überschreiten

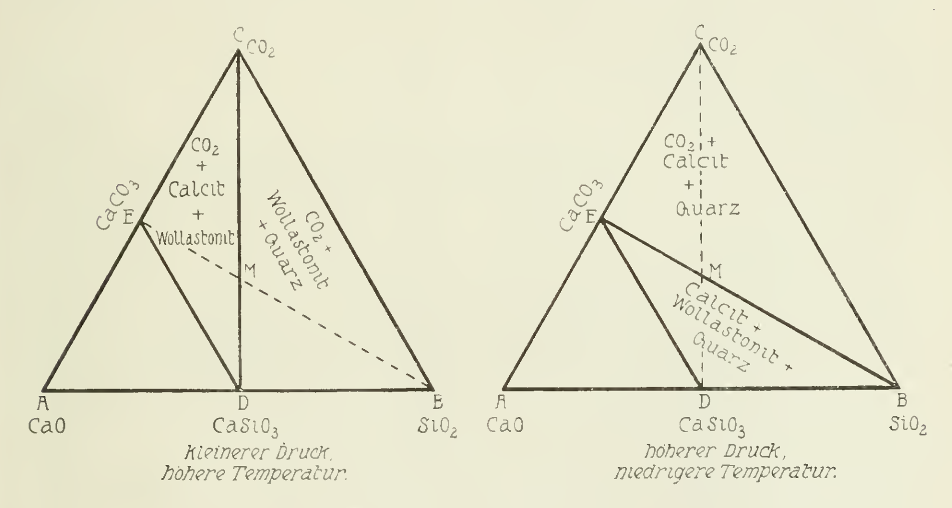


Fig. 555. Das System CaO-CO_2-SiO_2.

des $(n+1)$-Phasengleichgewichtes verschwinden (Gleichgewicht vorausgesetzt) alte Phasen und entstehen durch die Reaktion neue. An Stelle der früheren Paragenese tritt eine neue, den Bedingungen angepaßte. Der Mineralbestand wird metamorphosiert.

2. Ein zweiter analoger Satz lautet:

> Die aus einer $(n+1)$-Phasenreaktion bei konstantem Druck unter Wärmezufuhr sich bildenden Systeme sind bei höheren, die unter Wärmeabfuhr sich bildenden Systeme sind bei tieferen Temperaturen beständig.

Wissen wir somit von der Reaktion, daß sie, bei konstantem Druck nach einer bestimmten Richtung getrieben, Wärme verbraucht (aufnimmt), so wird sie in dieser Richtung bei Temperatursteigerung verlaufen. Wird umgekehrt bei bestimmtem Umsatz Wärme frei, so erzeugt Temperaturerniedrigung diesen Umsatz.

Die Reaktion

$$CaCO_3 + SiO_2 \rightleftarrows \text{Wollastonit} + CO_2$$

verbraucht Wärme, wenn sie nach rechts verläuft.

Bei höheren Temperaturen sind daher beständig und bilden sich:

CO_2, Wollastonit, Quarz oder

CO_2, Wollastonit, Calcit.

Bei niedrigeren Temperaturen verschwinden CO_2 oder Wollastonit; es bleiben übrig: Calcit, Quarz, Wollastonit oder

Calcit, Quarz, CO_2.

Die bei höheren Drucken beständigen Dreiphasenkombinationen sind somit im genannten Beispiel zugleich bei niederen Temperaturen beständig (siehe Seite 604); die bei niederen Drucken beständigen werden bei höheren Temperaturen stabil.

Eine Kurve (siehe Fig. 556) teilt das P-T-Diagramm in zwei Teile. Rechts unten sind andere Phasenkombinationen stabil als links oben. Beim Überschreiten

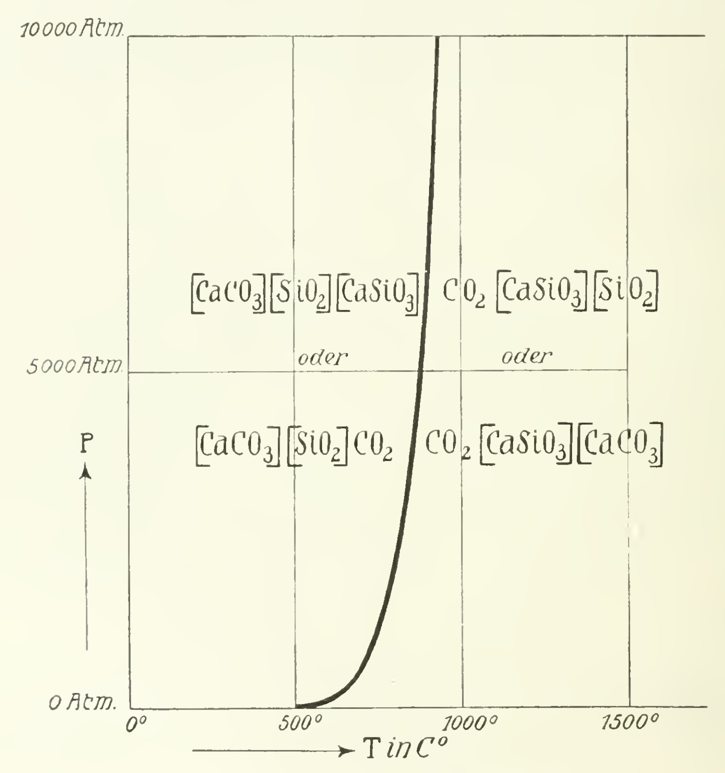


Fig. 556. P-T-Diagramm für die Wollastonitbildung.

der Kurve findet, sofern der beständige Zustand sich einzustellen vermag, eine Umwandlung, eine Metamorphose statt.

Dieses Beispiel kennzeichnet treffend das Wesen der Metamorphose, zugleich erläutert es die Beziehungen einer der wichtigsten in der Natur sich abspielenden Reaktion. *V. M. Goldschmidt* hat versucht, den Verlauf der Vierphasengleichgewichtskurven aus thermischen Größen zu berechnen. Die Ergebnisse sind bei der Zeichnung benutzt worden. Es mag übrigens erwähnt werden, daß in unserem Beispiel bei Temperatur- und Druckänderungen sich den erläuterten Prozessen andere überlagern, welche die Mannigfaltigkeit der Umwandlungserscheinungen noch erhöhen. Wir wissen ja beispielsweise, daß SiO_2 bei gewöhnlichem Druck unterhalb 575° als β-Quarz, oberhalb 575° als α-Quarz stabil ist. Von 870° an würde SiO_2 als α-Tridymit, von

1470° an α-Christobalit beständig sein (Atmosphärendruck vorausgesetzt). Diese Umwandlungstemperaturen sind, wenn auch in relativ geringem Maße, ebenfalls vom Druck abhängig. Es würde sich somit bei höheren Temperaturen nicht mehr β-Quarz, sondern α-Quarz, α-Tridymit oder α-Cristobalit bilden. Ebenso wandelt sich $CaSiO_3$ bei 1200° in Pseudowollastonit um, der pseudohexagonal kristallisiert. Schließlich ist zu erwähnen, daß $CaCO_3$ unter 1 Atmosphärendruck bei 900° in $CaO + CO_2$ dissoziiert. Die Dissoziationstemperatur wird durch steigenden Druck stark erhöht, so daß nach *Boeke* bereits unter dem Druck von 110 Atmosphären bei 1289° $CaCO_3$ unzersetzt schmelzen kann. Dieses einfache System der zwei wichtigsten Mineralien Calcit und Quarz mit CO_2 bietet daher eine große Mannigfaltigkeit dar und zeigt uns so recht, wie der Mineralbestand einer den äußeren Bedingungen angepaßten Paragenese von Temperatur und Druck abhängig ist.

Nun kann es aber auch sein, daß die ursprüngliche Mineralkombination unter den ursprünglichen Bedingungen nicht im Gleichgewicht war, daß sie an sich schon das „Bestreben“ hatte, sich umzuwandeln. Es fehlte aber der nötige Anstoß zur Umsetzung, die Umwandlungs- oder Reaktionsgeschwindigkeit war zu klein. Wissen wir doch (siehe Seite 322), daß auch metastabile und nicht im Gleichgewicht befindliche Substanzen unter Umständen lange haltbar sind. Durch Änderung der äußeren Bedingungen können diese Geschwindigkeiten größer werden, die Hemmungen verschwinden. Dann wird schon allein aus diesem Grunde eine Umsetzung stattfinden. Sie kann mitten in ihrem Geschehen unterbrochen werden, wenn die ihr günstigen Bedingungen zu existieren aufhören.

So können die Eruptivgesteine und Sedimentgesteine einer Metamorphose anheimfallen.

Die Eruptivgesteine sind ja Kristallisationsprodukte des Magmas. Die entstehende Mineralkombination wird, wenn die Abkühlung langsam erfolgte, einen Gleichgewichtszustand darstellen, nämlich den stabilsten Zustand unter den vorhandenen Bildungsbedingungen. Es können aber auch einzelne oder mehrere Phasen von Anfang an oder in der Folge fortschreitender Änderung der Bedingungen zu den nicht beständigen gehören. Schreitet die Abkühlung nach der Erstarrung weiter fort, so ändern sich sowieso für eine ganze Reihe von Mineralien und Mineralkombinationen die Stabilitätsverhältnisse. Nun wird aber im allgemeinen, wenn auch die Tendenz zur Neuanpassung vorhanden ist, diese bei der gewöhnlichen Abkühlung in absehbarer Zeit kaum durchgehends stattfinden, weil die Geschwindigkeiten der Umsetzungen und Umwandlungen mit fallender Temperatur abnehmen. Das ist der Grund, warum wir Eruptivgesteine in ihrem ursprünglichen Zustande studieren können.

Zwei Faktoren sind es nun besonders, die die Geschwindigkeit allfälliger Umsetzungen bei der Abkühlung erhöhen. Die Durchtränkung mit Gasen oder Dämpfen und der Streß. Im zurückbleibenden Teil der magmatischen Lösung sind durch die Auskristallisation der in der Hauptsache schwerflüchtigen Bestandteile die leichtflüchtigen angereichert worden. Dadurch ist der Dampfdruck der Restlösung gestiegen, und die leichtflüchtigen Bestandteile suchen als Gase und Dämpfe zu entweichen. Abgesehen davon, daß sie durch Materialzufuhr neue Konzentrationsverhältnisse schaffen, bilden sie dann ein Medium, in dem die Umsetzungen und Umwandlungen viel leichter von statten gehen.

Da Wasserdampf bei tiefenmagmatischen Vorgängen eine wesentliche Rolle spielt, hat man die Gesamtheit dieser Erscheinungen als hydrothermale Abkühlungsmetamorphose bezeichnet. Diese Prozesse sind, da sie direkt dem magmatischen Zyklus angehören, im Kapitel IIIb IIα näher beschrieben worden.

Andere Veränderungen des ursprünglich massigen Gesteins gehen hervor aus der Wirkung des Streßes, d. h. durch den Einfluß mechanischer Beanspruchung infolge

ungleichförmigen Druckes (Faltungen, Dislokationen). Der Streß wirkt in der Hauptsache auf die festen Phasen allein, da in flüssigen und gasförmigen Phasen der Druck sich hydrostatisch fortpflanzt. Er erhöht die Aktivität und Löslichkeit der festen Phasen den flüssigen gegenüber. Die immer vorhandene Gebirgsfeuchtigkeit bedingt die lokale Auflösung und Neukristallisation von Bestandteilen, die sich nun sehr oft von den ursprünglichen unterscheiden, weil sie eben für die herrschenden, tieferen Temperaturen charakteristisch sind. Die Dislokationsbewegungen ermöglichen außerdem eine bessere Zirkulation von Lösungen und liefern so die für eine Umformung günstigen Umstände. Gleichzeitig kann der gerichtete Druck eine gerichtete Textur, d. h. eine besondere Orientierung der neuentstehenden Partikelchen verursachen. Es treten auch mechanische Erscheinungen, Spannungserscheinungen (kataklastische Phänomene) auf. So werden ursprünglich massige Gesteine durch den fördernden und richtenden Einfluß des Stresses den tieferen Temperaturen angepaßt: es entstehen Glimmerschiefer, Chloritschiefer usw. Streß wirkt in chemischem Sinne in der Hauptsache als Katalysator. Auch durch das Auftreten eines mehr oder weniger allseitigen, hohen Druckes können Neubildungen von für hohen Druck charakteristischen Formen stattfinden; meist gehört zu solchen Umwandlungen im allgemeinen eine hohe Temperatur, da, wie Experimente zeigten, allseitiger Druck die Umwandlungsgeschwindigkeiten nicht immer erhöht.

Die Sedimente sind Bildungen tiefer Temperaturen und Drucke, wie sie an der Erdoberfläche oder in der Meerestiefe herrschen. Bei chemischen Niederschlägen können die entstehenden Kristallisationen einem Gleichgewichte zustreben, nämlich dem der entsprechenden wässerigen Lösungen. Die mechanischen Sedimente stellen von Anbeginn an einen solchen Zustand nur ausnahmsweise dar. Sie bilden ein Gemenge der widerstandsfähigsten Partikelchen der Oberflächenzerstörung, eingebettet in chemisch abgeschiedene Niederschläge oder kolloidale, amorphe Substanz.

Sie können nun durch mannigfaltige Vorgänge unter andere Bedingungen geraten, die entweder nur die Geschwindigkeit der Umsetzung begünstigen oder gleichzeitig ganz neue Gleichgewichtszustände schaffen. Die wichtigsten dieser geologischen Vorgänge sind: die intensive Bedeckung durch andere Sedimente, die kontaktliche Beeinflussung durch magmatische Intrusionen (Kontaktmetamorphose) und die bereits besprochene Dislokationsmetamorphose. In den meisten Fällen werden diese Vorgänge selbst in einer gewissen Kombination vorkommen, sie sollen jedoch hier mehr einzeln betrachtet werden.

Die bloße Bedeckung durch Sedimente hat eine Erhöhung der Temperatur sowie eine Erhöhung des Belastungsdruckes zur Folge. Am empfindlichsten werden darauf die ozeanischen Salzablagerungen reagieren, weil sie eine Menge wasserhaltiger Mineralien enthalten, die nur über ein kleines Temperatur- und Druckintervall beständig sind. Für silikatische Gesteine würden schon eine sehr große Überlagerung und die Mitwirkung günstiger Faktoren erforderlich sein, um eine vollständige Umwandlung zu ermöglichen, insbesondere weil diese Gesteine eine große chemische Trägheit besitzen. Es finden dann sehr oft nur diagenetische Vorgänge statt, die zu einer Verfestigung der Ablagerungen führen, ohne den allgemeinen Charakter zu verändern. Diese diagenetischen Prozesse sind bereits besprochen worden. Man hat früher der reinen, sogenannten Regionalmetamorphose eine viel zu große Bedeutung zugeschrieben, so daß man sich eine zonenartige Verteilung der metamorphen Gesteine in der Erdrinde vorstellte. Die Erde weist aber durchaus kein homogenes Verhalten auf, und die Metamorphose wird besonders da intensiv sein, wo gewissermaßen in einer bestimmten Zeit abnorme Verhältnisse auftreten, wie sie durch die magmatische Intrusion oder die Dislokation geliefert werden.

Die Art der Kontaktmetamorphose[1]) ist in erster Linie von der Temperatur und dem Druck des Magmas, der chemischen Zusammensetzung und der Menge leichtflüchtiger Substanzen abhängig. Die intensivste Art der Metamorphose ist die der Einschmelzung. Das Magma wirkt als Lösungsmittel, das sich zu sättigen sucht. Begünstigend wirkt das Einbrechen von Sedimentschollen in das Magma. Die noch zurückgebliebenen festen Bestandteile der ursprünglich vorhandenen Gesteine werden weitgehend umgewandelt. Nach außen wirkt das Magma als Wärmezentrum Die Temperatur der umgebenden Schichten wird stark erhöht. Sind wenig leichtflüchtige Stoffe vorhanden, so findet vorwiegend Hitzewirkung mit nach außen abnehmender Intensität statt, wobei durch Umwandlung der Gesteine die gewöhnlichen Kontakthöfe mit intensiv veränderter Innenzone und wenig metamorpher Außenzone entstehen. Es wird aber auch hier eine kaum fehlende Durchtränkung mit Wasserdampf die Umsetzungen beschleunigen.

Bei Anwesenheit von viel leichtflüchtigen Substanzen wie Wasser, HCl, HF, CO_2 usw. treten neue Phänomene auf. Das Entweichen der Dämpfe kann kontinuierlich durch Verdampfung erfolgen, wenn die umgebenden Gesteine durchlässig sind oder gewissermaßen die Gase festhalten, wie Karbonatgesteine. Dann wird unter verschiedener Bildung pneumatolytischer Mineralien das umgebende Gestein sehr grobkristallin umgewandelt und den neuen Verhältnissen angepaßt. Oder die mit schwerflüchtigen Stoffen gesättigten Dämpfe oder Restlösungen entweichen plötzlich, wenn der Dampfdruck größer als der gerade herrschende Druck geworden ist. Sie entweichen auf Bruchlinien, Spalten, längs Schichtflächen und Linien geringsten Widerstandes. Durch Volumvergrößerung und Temperaturabnahme kristallisieren die schwerflüchtigen Stoffe aus. Es entstehen die durchaderten Misch- und Injektionsgesteine. Besonders häufig wird bei reichlicher Anwesenheit leichtflüchtiger Substanzen diese Art der Kontaktmetamorphose sein, wenn tektonische Vorgänge die Intrusion begleiten, weil dann die Möglichkeit plötzlicher Druckänderung und des Durchbrechens der Hülle am ehesten vorhanden ist. Alle diese kontaktpneumatolytischen Vorgänge und Bildungen sind bereits kurz besprochen worden (siehe Seite 527 ff.).

Es sind auch die rein tektonischen Vorgänge stets mit einer Temperaturerhöhung und oft mit einem Aufsteigen heißer Lösungen verknüpft. Von Bedeutung für diese Metamorphose ist die Intensität und Stabilität des Stresses. Wirkt dieser sehr einseitig, ohne gleichzeitige starke Belastung, so ist seine Wirkung auf ein so heterogenes Gebilde wie ein Gestein lokal sehr verschieden. Es entstehen kleine Mengen stark übersättigter Lösungen, die sofort wieder auskristallisieren, weil ja die flüssige Phase dem Streß nicht unterworfen ist. So bilden sich etwa an einzelnen druckarmen Stellen große Kristalle, sogenannte Porphyroblasten. Die schuppigen, kleinen Mineralien selbst passen sich den verschiedenen Streßrichtungen an und geben in der Verfältelung ein Spiegelbild der tektonischen Verhältnisse.

Bei lange in gleicher Richtung andauerndem Streß unter größerer Belastung ist die Anordnung der neu entstehenden Mineralien eine homogenere. Sie führt oft zu einer Kristallisationsschieferung (schieferige Textur). Gleichzeitig entspricht infolge der verschiedenen geothermischen Niveaus der Mineralbestand etwas höheren Temperaturen. Während der Dislokationen in äußeren Teilen der Erdrinde werden kleine oder größere Hohlräume, Spalten, Klüfte gebildet, in die im Gestein zirkulierende Lösungen eindringen. Sie scheiden im Verlaufe der Temperaturänderungen die gelösten

[1]) Natürlich können auch magmatische Gesteine durch Magmalösungen anderer Zusammensetzungen und Temperaturen metamorphosiert werden. Die Intensität der Umsetzungen ist aber im allgemeinen eine geringere, weil der Mineralbestand schon der hohen Temperatur angepaßt ist.

Substanzen ab und bilden so Mineralparagenesen, die in Mannigfaltigkeit und in Schönheit der Kristallisation mit den pegmatitischen wetteifern. Das Material der gelösten Stoffe entstammt fast ausschließlich den Nebengesteinen (Lateralsekretion). Minerallagerstätten von diesem mit einer Dislokations-Metamorphose der Gesteine im Zusammenhang stehenden Typus sind besonders aus dem jungen, großartigen Faltengebirge der Alpen bekannt, der Typus wird daher auch alpiner Typus genannt.

Indem wir unter dem engeren Titel der metamorphen Mineralbildungen nur noch die zu erwähnen haben, welche ohne wesentliche Stoffänderung unter vorwiegender Umkristallisation gebildet wurden (unter Ausschluß der Verwitterungsvorgänge und der Diagenese von Sedimenten) erhalten wir (nach *Königsberger*) folgende zweckmäßige Einteilung:

a) Mineralassoziationen und Mineralbildungen der Gesteinsmetamorphose.

b) Sekretionsartige Mineralassoziationen und Mineralbildungen in Begleitung der Gesteinsmetamorphose.

a) Mineralbildungen und Mineralassoziationen der Gesteinsmetamorphose

Nach *Grubenmann* wird ein Gestein als metamorph bezeichnet, wenn die durch Umwandlung erworbenen Eigenschaften die vorherrschenden geworden sind, die ursprünglichen daher aufgehört haben, den Gesteinscharakter wesentlich zu bestimmen.

Durch was für geologische Faktoren die Metamorphose erzeugt wurde, ist für den Endmineralbestand an sich gleichgültig, maßgebend sind die Temperatur- und Druckgrößen, bei denen die Anpassung erfolgte. Für diesen Endmineralbestand spielt auch die Herkunft oder primäre Bildung des Ursprungsgesteins eine geringe Rolle, der Chemismus ist neben den äußeren Bedingungen das Maßgebende. Mit großer Schärfe hat *Grubenmann* diese vom physikalisch-chemischen Standpunkte gegebenen Einteilungsprinzipien formuliert und darauf eine Systematik der „kristallinen Schiefer“ (wie metamorphe Gesteine auch etwa genannt werden) aufgebaut. Die Lehre vom Gesteinsmetamorphismus ist durch *Becke, Grubenmann, van Hise, V. M. Goldschmidt, Weinschenk* und viele andere zu einem der bestbearbeiteten Teile der Gesteinkunde geworden.

Nun wird allerdings die chemische Zusammensetzung des Ausgangsgesteines durch die Art der ursprünglichen Bildung wesentlich mitbedingt sein. Wir haben bereits gesehen. wie typische Rückstandssedimente und typische chemische Sedimente sich vom Eruptivgesteinschemismus unterscheiden. Nur Mischglieder beider Entstehungsweisen können gleichen Chemismus wie die Eruptivgesteine haben (Mergel usw.). Es wird daher in vielen Fällen möglich sein, durch die chemische Analyse unter Berücksichtigung der diagrammatischen Veranschaulichung nach Seite 477 und Seite 489 ff. zu entscheiden, ob ein metamorphes

Gestein urprünglich ein Eruptivgestein, oder ob es ein Sediment war. Im ersten Fall wird es als Ortho-, im zweiten Falle als Paragestein bezeichnet. Die Metamorphose ist selten in allen Teilen eines Gesteinsvorkommnisses eine vollständige. Reliktische Mineralien, reliktische Strukturen und Texturen gestatten dann, den ganzen Umwandlungsprozeß vom Ausgangsaggregat bis zur Endkristallisation zu verfolgen.

Eine Trennung der Metamorphose von den verwandten Prozessen der Diagenese, Verwitterung, hydrothermalen postvulkanischen Eruptivgesteinsumwandlung, den metasomatischen Erzlagerstättenbildungen usw. ist an sich nicht streng durchführbar. Man könnte in weiterem Sinne alle derartigen Bildungen mit gutem Recht metamorph nennen, da aus einer Mineralparagenese andere entstanden sind. Konsequenterweise müßte aber dann jede Gesteinsbildung so genannt werden, da nie ein Gestein aus nichts, sondern immer aus etwas bereits Vorhandenem entsteht. Die Eruptivgesteinsbildung wäre beispielsweise in diesem Sinne die Metamorphose eines Magmas in eine Kristallassoziation oder ein Glas, und es ließen sich bei Kenntnis der physikalisch-chemischen Daten für einen gewissen Chemismus alle unter verschiedenen Bedingungen von Temperatur und Druck charakteristischen Zustände als ineinander überführbar angeben. Das P-T-Diagramm würde gewissermaßen in Felder getrennt von Oberflächenbedingungen bis zum Schmelzzustand. Ganz abgesehen davon, daß für den wirklichen Zustand eines Stückes der Erdrinde nicht nur der unter diesen Bedingungen tatsächlich stabile Zustand maßgebend ist[1]), würde eine derartige Einteilung letzten Endes auch die Einteilung in magmatische und sedimentäre Paragenesen vollständig aufheben[2]). Jede Mineralogie und Petrographie ist aber in erster Linie Geologie (s. l.), und es wäre fehlerhaft, wenn die großen geologischen Zusammenhänge vollständig außer acht gelassen würden. Deshalb ist hier die Einteilung in Zyklen mit all ihren Übergängen zur Grundlage genommen worden. Und es sollen in diesem Kapitel nur die mehr oder weniger selbständigen Umwandlungsprozesse von Gesteinen ohne wesentliche Stoffänderung und ohne notwendige Oberflächenmitwirkung besprochen werden. Es ist das die bei den Petrographen heute übliche, sicher nicht scharfe, aber zweckmäßige Abgrenzung der Erscheinungen des Gesteinsmetamorphismus. Sich auf irgend welche Temperatur- und Druckgrößen als Grenze gegen die Diagenese festzulegen, geht schon deshalb nicht, weil lediglich die Gunst der Umstände und die Art der Mineralien bestimmen, ob eine völlige Umwandlung bereits unter 50° oder 150° oder 900° stattfindet. So werden, wie bereits bemerkt, die ozeanischen Salzablagerungen schon weit unter 100° fast völlig metamorphosiert.

Man nennt Epimetamorphose und epimetamorphe Gesteine Vorgänge und Bildungen, für welche relativ niedere Temperaturen und meist auch niedere Belastungsdrucke charakteristisch sind. Streß ist sehr häufig ein für derartige Umwandlungen förderndes Moment. Auch in der äußeren Zone eines Kontakthofes können für Umwandlungen dieser Art günstige Bedingungen verwirklicht sein.

---

[1]) Es können mächtig überlagerte Sedimente unter Umständen kaum verfestigt, geschweige metamorphosiert sein, während anderwärts unter günstigen Bedingungen schon geringere Temperatur- und Druckgrößen zur Umwandlung befähigen.

[2]) Für die Betrachtung unter dem Gesichtspunkte der Abhängigkeit jeder Mineralparagenese von den äußeren Bedingungen hat allerdings eine derartige Einteilung großen Wert.

Katametamorphose und katametamorphe Gesteine entstehen bei höheren Temperaturen, wobei in vielen Fällen auch der Belastungsdruck größer ist (innerer Kontakthof, große Erdrindentiefe).

Bedingungen zwischen denen ausgesprochener Epimetamorphose und ausgesprochener Katametamorphose führen zu mesometamorphen Gesteinen (Mesometamorphose). Die Namengebungen (*Grubenmann*) sind der Überlegung entnommen, daß normalerweise in der Erdrinde nach außen hin auf die Katazone die Mesozone und die Epizone folgen müssen. Im einzelnen ist natürlich die Abgrenzung für jeden Chemismus individuell.

Je älter im geologischen Sinne irgend ein Gestein ist, umso größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß es einmal unter Bedingungen gekommen ist, die eine vollständige Metamorphose zur Folge hatten. Derartige Verhältnisse können im Laufe der Zeiten auch mehrfach nacheinander Realität erlangt haben (polymetamorphe Gesteine). Es fällt dann oft schwer, die einzelnen Prozesse auseinander zu halten, gehört aber zu den interessantesten Aufgaben der Gesteinskunde, Entstehung und Umwandlung eines engbegrenzten Erdrindenteiles in allen Einzelheiten und in der Abhängigkeit von der geologischen Geschichte zu studieren.

Mit ihrem eigenartigen Chemismus und ihrer leichten Veränderlichkeit nehmen die Salzgesteine eine Sonderstellung unter den metamorphen Gesteinen ein. Alle Mineralien, die bei höherer Temperatur im Verdunstungsexperiment an Stelle von bei tieferen Temperaturen ausgeschiedenen Mineralien treten, können auch bei Temperaturerhöhungen aus jenen nachträglich gebildet werden.

Wir wollen zur Einführung ein einfaches, von *van t'Hoff*, *Kendrick* und *Dawson* untersuchtes Beispiel betrachten. Im ternären System $CaCl_2$, $MgCl_2$, H_2O sind beim Druck von 1 Atmosphäre und bei 21,95° folgende vier Phasen miteinander im Gleichgewicht: Magnesiumchloridhexahydrat ($MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$), Calciumchloridhexahydrat ($CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$), Tachhydrit ($CaCl_2 \cdot 2\,MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$), wässerige Lösung.

Zwischen ihnen herrscht die Beziehung: Magnesiumchloridhexahydrat + Calciumchloridhexahydrat $\rightleftarrows$ Tachhydrit + Lösung. Die Reaktion verläuft bei Temperaturerhöhung beziehungsweise Druckerniedrigung nach rechts. Es sind somit bei höheren Drucken und tieferen Temperaturen beständig: Magnesiumchloridhexahydrat, Calciumchloridhexahydrat, Tachhydrit oder Magnesiumchloridhexahydrat, Calciumchloridhexahydrat, Lösung; bei niederen Drucken und höheren Temperaturen: Tachhydrit, Lösung, Magnesiumchloridhexahydrat oder Tachhydrit, Lösung, Calciumchloridhexahydrat.

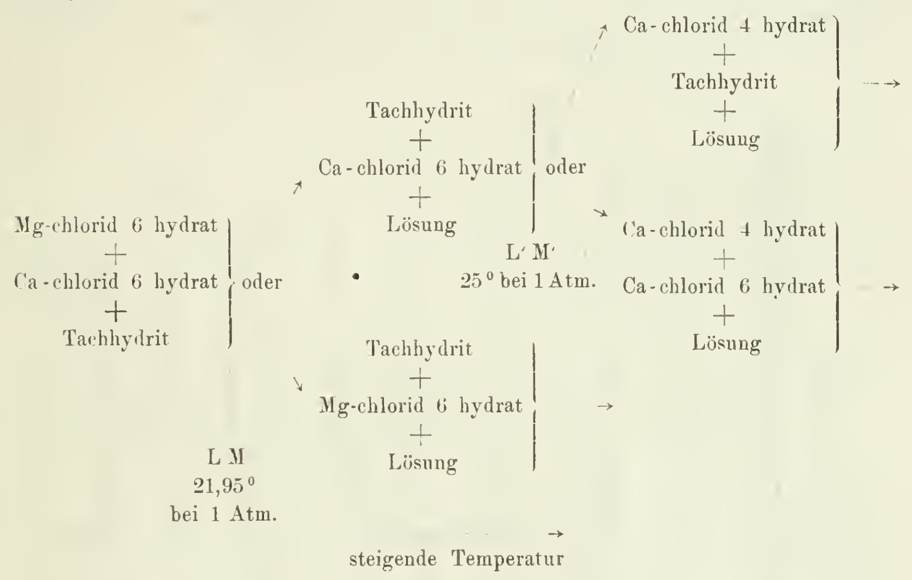
Die Beziehung zwischen Temperatur und Druck des Vierphasengleichgewichtes ist bestimmt worden. Erhöht man, vom Gleichgewicht bei 21,95° ausgehend, die Temperatur um 1°, so muß der Druck um 59 Atmosphären erhöht werden, soll keine der vier Phasen verschwinden. Das gibt die Linie ML im P-T-Diagramm der Fig. 557, die als Vierphasenlinie die je zweierlei Dreiphasenkombinationen trennt.

Untersucht man die Dreiphasenkombination Tachhydrit, Lösung, Calciumchloridhexahydrat weiter bei einer Atmosphäre Druck, so findet man, daß bei 25° eine neue Reaktion stattfindet, eine neue Vierphasenlinie geschnitten wird. Es verschwindet bei

weiterem Erhitzen entweder Tachhydrit oder Calciumchloridhexahydrat, dafür bildet sich neu Calciumchloridtetrahydrat ($CaCl_2 \cdot 4\,H_2O$).

Die Reaktion: Tachhydrit + Calciumchloridhexahydrat ⇄ Calciumchloridtetrahydrat + Lösung verläuft bei Temperaturerhöhung beziehungsweise Druckerniedrigung nach rechts. Die Vierphasenlinie L′M′ wird LM nahezu parallel verlaufen. Berücksichtigen wir diesen Umstand, so wird das ganze P-T-Feld zwischen 20° und 26° in die Felder eingeteilt, wie es Fig. 557 zeigt.

Die links von LM stabile Paragenese Magnesiumchloridhexahydrat, Calciumchloridhexahydrat, Tachhydrit erleidet somit bei Temperaturerhöhung folgende Umwandlungen:



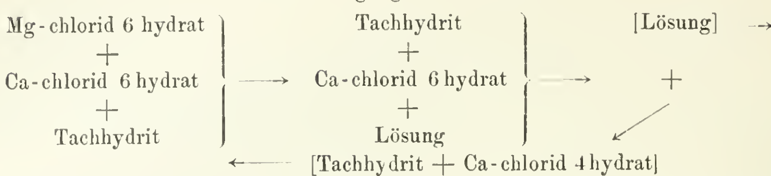
Ob die eine oder andere der durch „oder" geschiedenen Varianten eintritt, hängt von der Ursprungszusammensetzung ab. Es könnten somit von 20—26° zwei Kristallarten (z. B. Magnesiumchloridhexahydrat und Calciumchloridhexahydrat) vollständig verschwinden, dafür Calciumchloridtetrahydrat und Lösung auftreten.

Analog würden wir finden, daß Ca-chlorid 6 hydrat + Ca-chlorid 4 hydrat + Tachhydrit sich bei 25° (1 Atmosphäre Druck) je nach der Mischung in je eine von 2 möglichen Phasengemeinschaften umwandelt.

Dieses genau untersuchte Beispiel zeigt in ausgezeichneter Weise das Wesen der metamorphen Vorgänge in Salzgesteinen, auf die von diesem physikalisch-chemischen Standpunkte aus besonders *Jänecke* (im Einzelbeispiel auch *Johnston* und *Niggli*) aufmerksam gemacht haben. Es entstehen infolge allgemeiner Wasserabgabe bei Temperaturerhöhung Salzlaugen, also flüssige Lösungen. Die kristallwasserhaltigen Salzgemische beginnen zu schmelzen. Und es ist dann, wie *Jänecke* eingehend dartat, für die Beurteilung der Entstehung der Salzlager besonders wichtig, ob die Mutterlauge entfernt worden (abgepreßt oder abgeflossen), oder ob sie zurückgeblieben ist.

Betrachten wir beispielsweise den erstgenannten Fall. Aus einer der rechtsstehenden Assoziationen würde, wenn die Lösung zurückbleibt, beim Abkühlen glatt wieder die Ursprungsparagenese entstehen, da ja alle Vorgänge umkehrbar, reversibel sind. Wird nun aber die Lösung weggepreßt, so wird sich ein Gemisch: Calciumchloridhexahydrat + Calciumchloridtetrahydrat oder ein Gemisch Calciumchloridtetrahydrat + Tachhydrit beim Abkühlen nicht mehr verändern.

Schematisch ist eiu solcher Vorgang zu schreiben:



Es könnte auf diese Weise nach Temperaturerhöhung (durch Sedimentbedeckung) und nachfolgender Temperaturerniedrigung (durch Erosion) an Stelle der Paragenese Magnesiumchlorid 6 hydrat + Calciumchlorid 6 hydrat + Tachhydrit unter Stoffverlust die Paragenese Tachhydrit + Calciumchlorid 4 hydrat getreten sein.

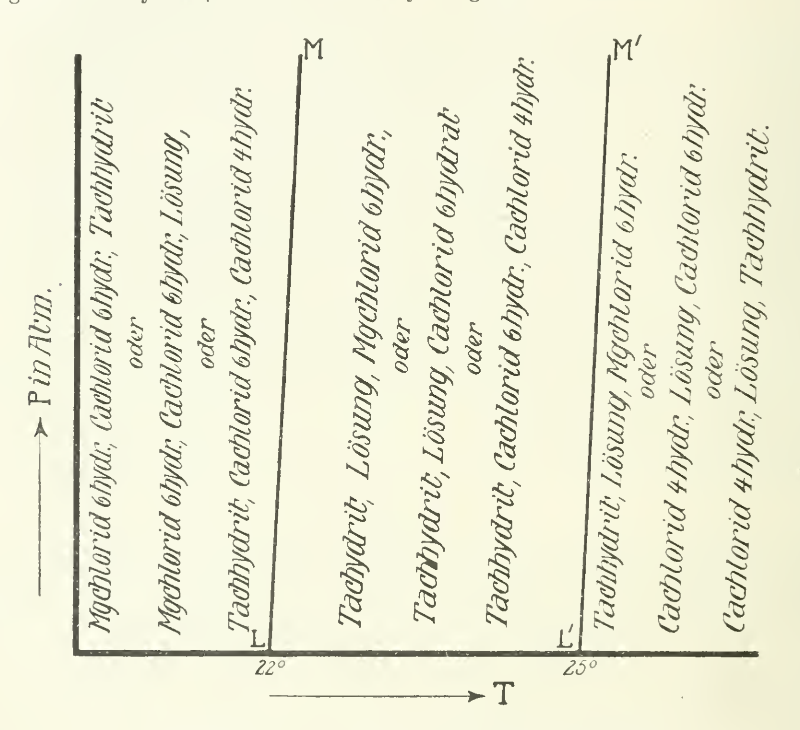


Fig. 557. P-T-Diagramm der Tachydritbildung.

In der Natur ist hinsichtlich der Tachhydritbildung wichtiger als die soeben eingehend behandelte Umsetzung folgende Reaktion: Carnallit + $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O \rightleftarrows$ Tachhydrit + Sylvin + Lösung, die bei höherer Temperatur nach rechts verläuft.

Tritt zu Carnallit infolge Einwirkung von Maguesiumchlorid auf Gips oder Calcit $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$, so entsteht bei Temperaturerhöhung daraus Tachhydrit, Sylvin oder Lösung. Wird die Lösung abgepreßt, so kann nach Rückkehr normaler Temperaturen eine Paragenese Tachhydrit, Sylvin, Carnallit zurückbleiben, eine Paragenese, die beispielsweise in der Mansfelder Mulde bei Krügershall (Halle) gefunden wurde.

Hinsichtlich der nicht Ca-haltigen, hauptsächlichen metamorphen Mineralparagenesen der ozeanischen Salzablagerungen mögen, den Erläuterungen von *Jänecke* folgend, nachstehende Bemerkungen genügen.

Bei 25° läßt sich nach den früheren Erörterungen die Verdunstungsparagenese in 5 aufeinanderfolgende Schichten gliedern:

Schicht D. Steinsalz + Carnallit + Kieserit, dazu Ca-Verbindung.
Steinsalz + Carnallit + Kieserit + Bischofit, dazu Ca-Verbindung.

Schicht C. Steinsalz + Kainit + Reichardtit, später Hexahydrat, später Kieserit, dazu Ca-Verbindung.

Schicht B. Steinsalz + Astrakanit, später Reichardtit, dazu Ca-Verbindung.

Schicht A. Steinsalz, dazu Gips, später Anhydrit.

Aus der Schicht A würde mit steigender Temperatur aus Steinsalz + Gips ⟶ Steinsalz + Anhydrit hervorgehen. Für die Schichten B, C wird beim Erwärmen die erste Erscheinung die der Umwandlung der höheren Hydrate von $MgSO_4$ in Kieserit sein. Reichardtit schmilzt für sich bei 48° unter Bildung von Hexahydrat und dieses bei 68° unter Bildung von Kieserit. Daraus folgt eine Durchtränkung dieser Schichten mit Lauge, die weitere Umsetzungen zur Folge haben wird.

Eine wichtige Reaktion zwischen Kainit, Steinsalz und Kieserit findet bei 83° statt (entsprechend etwa einer Tiefe von $2\frac{1}{2}$ km): Kainit + Steinsalz ⇄ Langbeinit + Sylvin + Kieserit + Lösung.

Carnallit-Kainitmischungen an der Grenze zwischen C und D schmelzen teilweise bei 72°: Kainit + Carnallit ⇄ Kieserit + Sylvin + Lösung (dazu Steinsalz). Es entstehen so die Hartsalzparagenesen.

Es sind oberhalb 72° neben Steinsalz die Paragenesen: Kieserit + Sylvin + Kainit und Kieserit + Sylvin + Carnallit neben Lösungen beständig, und es können wiederum die Lösungen abgepreßt werden, wodurch beim Abkühlen die Reversibilität verloren geht.

Bei noch höheren Temperaturen schmilzt auch die Bischofitregion E unter Bildung einer Lauge von nahezu der Zusammensetzung $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$. Dringt die Lauge in die unterliegenden Salzmassen, so wird sie aus Sylvin Carnallit erzeugen, aus Langbeinit hingegen Sylvin und Kieserit. Da bei all diesen Vorgängen Laugen entstehen, hängt natürlich die Mineralbildung wesentlich von den Durchmischungen ab, und es können je nach der Art des begleitenden tektonischen Vorganges, der Durchlässigkeit usw. irgendwelche der bei höheren Temperaturen auftretenden Mineralien, Löweit, Vanthoffit usw. entstehen.

Man wird jetzt, vom Gesichtspunkte der Metamorphose aus, die Seite 575 bis 577 gegebenen Profile verstehen können (z. B. Berlepschbergwerk oberhalb des Horizontalstriches).

Die Salzgesteinsmetamorphosen zeichnen sich somit vor den meisten anderen Gesteinsmetamorphosen dadurch aus, daß bei Temperaturerhöhung große Mengen H_2O abgespalten werden und Laugen entstehen; daß

dann, bei der leichten Löslichkeit der Salze, Vermischungen und Neubildungen auftreten und ein bei höherer Temperatur erhaltener Mineralbestand wesentlich dadurch erhalten bleibt, daß die Lösungen abgepreßt werden oder teilweise abfließen. Bei den Silikatgesteinsmetamorphosen ist die Leichtigkeit einer Rückwandlung (Diaphtorese) an sich nicht groß, denn die Umwandlung der trägen und wenig löslichen Silikate erfolgt nur unter günstigen Bedingungen. Sonst könnten wir ja überhaupt keine primär gebildeten Gesteine erkennen.

Betrachten wir die Mineralbestände der übrigen metamorphen Gesteine (der Darstellung von *Grubenmann* folgend), so nehmen wir wahr, daß einige Mineralien unter ganz verschiedenen Bedingungen entstanden oder trotz großer Bedingungsänderungen unter günstigen Verhältnissen nicht verschwunden sind. Es sind sogenannte Durchläufer. Andere Mineralien scheinen äußeren Veränderungen gegenüber sehr empfindlich zu sein, ihr Vorkommen ist an begrenzte Voraussetzungen hinsichtlich des Chemismus und der Bildungsbedingungen geknüpft. So ist Quarz ein Durchläufer von Sedimentgesteinen bis zu Eruptivgesteinen. Man kennt sehr viele Paragenesen metamorpher Gesteine, die sowohl mit Qarz als ohne Quarz auftreten. In wenigen Fällen nur bedingt im metamorphen Gebiet zunehmender SiO_2-Gehalt eine Änderung des paragenetischen Charakters. Wir können auch sagen, daß viele der metamorphen Paragenesen eine außerordentlich große Variationsbreite hinsichtlich des SiO_2-Gehaltes besitzen.

Relativ einfach ist das Verhalten der Alkaliverbindungen. In der Katazone finden wir, wie in den magmatischen Tiefengesteinen, als wesentliche Kaliverbindungen Kalifeldspat $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{K}$ und Biotit $[SiO_4]_3{}^{Al_3}_{KH_2} \cdot [SiO_4]_3Mg_6$ ziemlich unabhängig vom SiO_2-Gehalt. In der Mesozone treten (wie unter pneumatolytisch-hydrothermalen Abkühlungsbedingungen in Eruptivgesteinen und in Pegmatiten) Muskowit $[SiO_4]_3{}^{Al_3}_{KH_2}$ auf, sowie Mischungen mit der SiO_2-reicheren Verbindung Phengit (siehe Seite 395). Muskowit bildet sich immer mehr aus Kalifeldspat (Orthoklas, Mikroklin), dieser wird bei mittleren Temperaturen (nach hydrothermalen Versuchen vielleicht unter 350°) unbeständig. Während $[SiO_4]_3{}^{Al_3}_{KH_2}$ sich unter günstigen Bedingungen bei diesen Temperaturen vorwiegend in Form größerer Blätter bildet, tritt es bei tieferen Entstehungstemperaturen (Epizone) häufig nur in kleinschuppiger Ausbildungsweise als sogenannter Sericit oder Sericitphengit auf. Gleichzeitig wird der Biotit seltener und schließlich zerfällt das Biotitmolekül in Sericit + Chlorit ± Eisenerze (Hämatit, Magnetit oder Limonit). Der sehr wechselnden Zusammensetzung der Chlorite ist Seite 395 und Seite 396 Erwähnung getan worden.

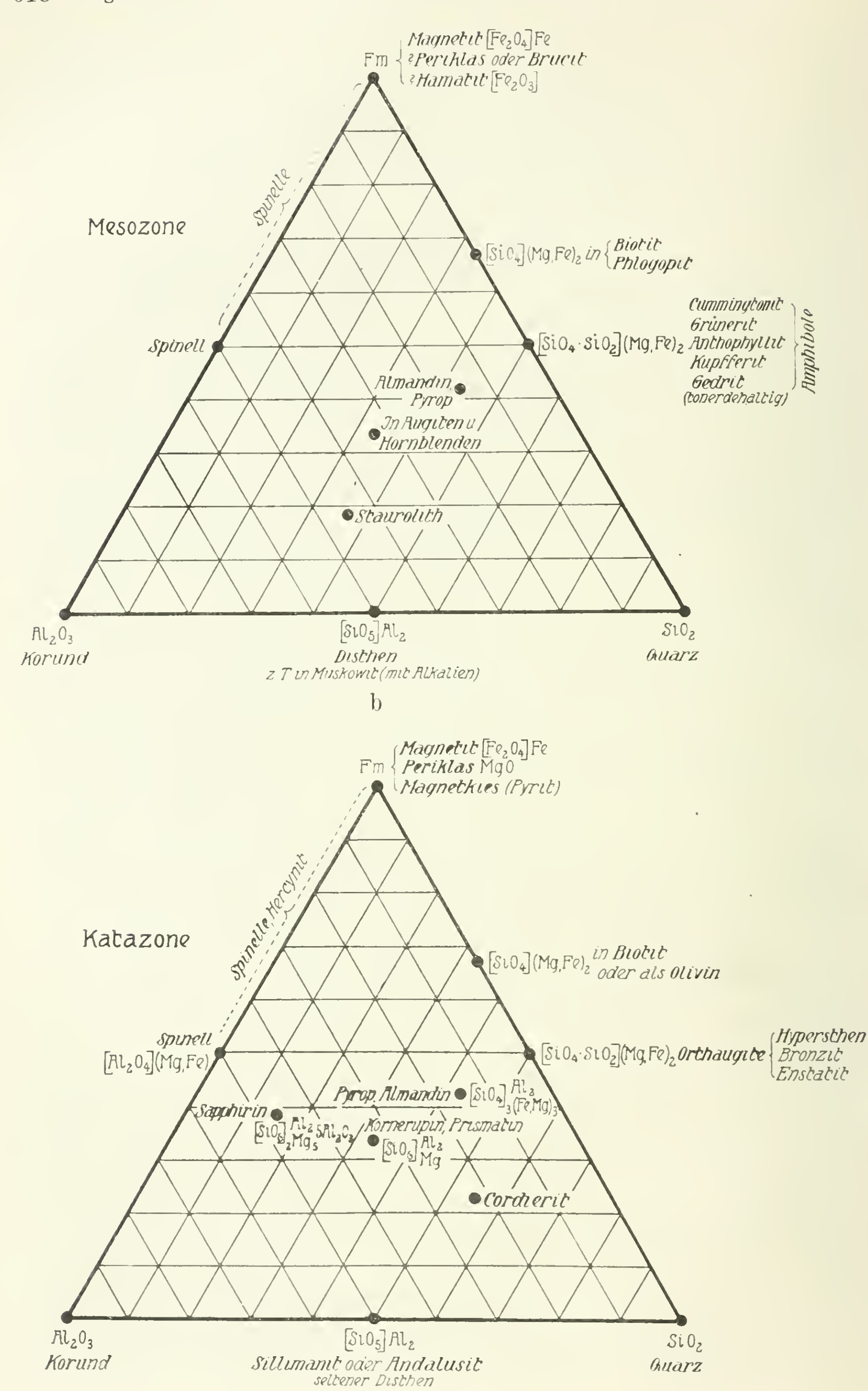
In Struktur und Textur deutlich metamorphe Gesteine mit der Kombination Quarz + Kalifeldspat bezw. Plagioklas, + dunkler Gemeng-

teil werden Gneise genannt (Feldspathornfelse im innern Kontakthof, hell = Granulit oder Leptit). Bei Zurücktreten oder Fehlen des Feldspates und Anwesenheit der Kombination Quarz + Glimmer (Muskowit oder Biotit oder beide) spricht man von Glimmerschiefern (Glimmerhornfelse). Die Paragenese Quarz + Sericit ist typisch für die sogenannten Sericitschiefer oder Phyllite.

Die Natronverbindungen besitzen eine größere Mannigfaltigkeit. In der Katazone ist wie in Eruptivgesteinen Plagioklas als Mischung von $[SiO_4 \cdot SiO_2 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na}$ mit $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Ca}$ das verbreitetste Mineral. Bei Bedingungen der Mesozone beginnen bereits die kalkreichen Plagioklase unbeständig zu werden und Zoisit und Epidot zu bilden. Der Restplagioklas wird immer albitreicher (Oligoklas-Albit). Es scheint, daß Albit noch bei tieferen Temperaturen haltbar ist als Kalifeldspat, so daß sogar oft durch Umsetzung eine Albitisierung der Kalifeldspäte bemerkbar wird. Es kann gegen die Grenze der Epizone und in der Epizone die Paragenese: Quarz + Albit + Sericit ± (Epidot + Zoisit) bestandsfähig sein (Albitgneise). Schließlich mag auch Albit ganz zurücktreten, und der Natrongehalt vom Paragonitmolekül $[SiO_4]_3{}^{Al_3}_{Na\,H_2}$, dem Natronglimmer, aufgenommen werden.

Mit Albit, Epidot, Zoisit sind in den sogenannten Prasiniten oft auch Natronhornblenden, wie Glaukophan, Gastaldit, Hastingsit, Crossit vergesellschaftet. Dem reinen Glaukophanmolekül kann man die (unpolymerisiert gedachte) Formel $[SiO_4 \cdot SiO_2]^{Al}_{Na}$ zuschreiben, es mischt sich mit gemeiner Hornblende, Strahlstein und auch mit dem Riebeckitmolekül (daher die verschiedenen Namen, die verschiedenen Mischungsstufen entsprechen). Sehr häufig nehmen die gewöhnlichen strahlsteinartigen grünen Hornblenden in der Mesozone erhebliche Mengen des Na-Al-Moleküles auf und erhalten so einen bläulich-grünen Pleochroismus. In natronreichen Gesteinen findet man unter den Bedingungen der Katazone etwa Nephelin oder den dem Glaukophan entsprechenden Augit: Jadeit (Katschin-Berge, Birma; Kuen-Luen, Turkestan; Aostatal in Piemont). Mit starker isomorpher Beimengung Al-freier Augitsilikate heißt das Jadeitmineral Chloromelanit (vorwiegend in Rohmaterialien und Artefakten der Pfahlbauten gefunden). Die Beziehung, daß Augite mehr den Katazonencharakter, Hornblenden aber auch den Mesozonencharakter besitzen, scheint ziemlich allgemein zu sein, doch spielt der Wasserdampfdruck für die Entstehung des einen oder anderen Minerals eine große Rolle. Es gilt dies auch für die etwa in metamorphen Gesteinen auftretenden Na-Ferriaugite und Hornblenden.

Skapolithe (Dipyr, Marialith, Mejonit, Mizzonit) treten besonders in der Katazone bei Cl-Gehalt auf, somit vorwiegend im pneumatolytischen Kontakt (siehe Seite 528). Sie wandeln sich gerne in Epidot-Zoisit (z. B. Arendal) oder Albit (Kragerö) oder Biotit (Arendal) oder Muskowit (Pargas) um.



Fm
Magnetit [Fe2O4]Fe
?Periklas oder Brucit
?Hamatit [Fe2O3]
Spinelle
Mesozone
[SiO4](Mg,Fe)2 in Biotit Phlogopit
Spinell
[SiO4·SiO2](Mg,Fe)2
Cummingtonit
Grünerit
Anthophyllit
Kupfferit
Gedrit
(tonerdehaltig)
Amphibole
Almandin
Pyrop
In Augiten u.
Hornblenden
Staurolith
Al2O3
Korund
[SiO5]Al2
Disthen
z. T. in Muskowit (mit Alkalien)
SiO2
Quarz

b

Fm
Magnetit [Fe2O4]Fe
Periklas MgO
Magnetkies (Pyrit)
Spinelle, Hercynit
Katazone
[SiO4](Mg,Fe)2 in Biotit oder als Olivin
Spinell
[Al2O4](Mg,Fe)
[SiO4·SiO2](Mg,Fe)2 Orthaugite
Hypersthen
Bronzit
Enstatit
Pyrop, Almandin
[SiO4]3 Al2 3(Fe,Mg)3
Sapphirin
[SiO4]2 Al2 Mg5 5Al2O3
Kornerupin, Prismatin
[SiO5] Al2 Mg
Cordierit
Al2O3
Korund
[SiO5]Al2
Sillimanit oder Andalusit
seltener Disthen
SiO2
Quarz

a

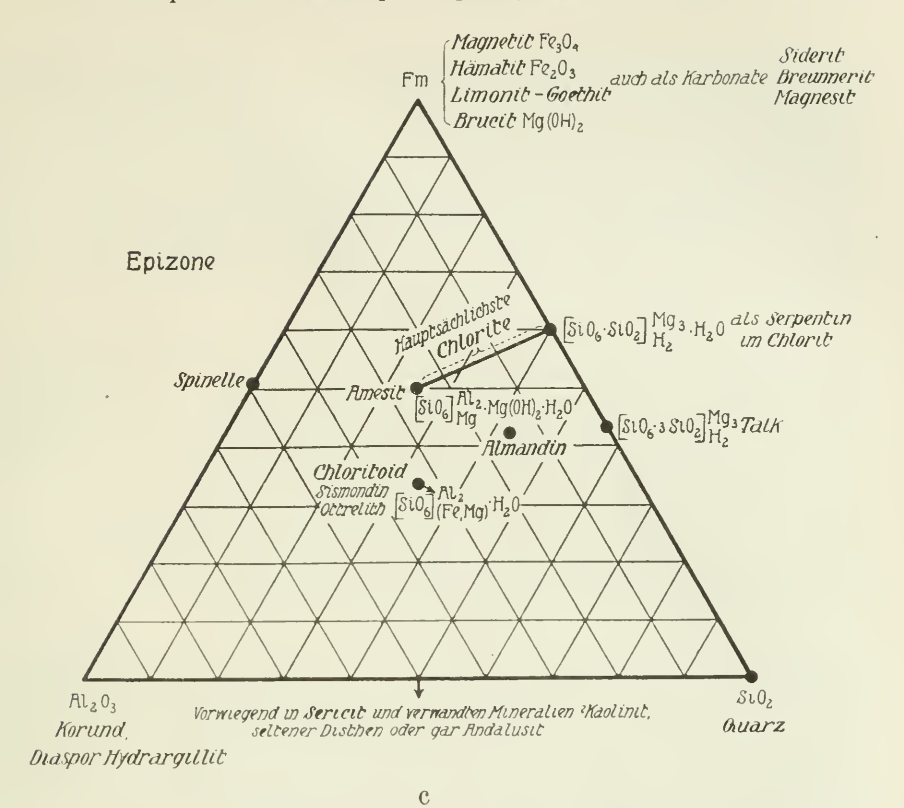


Fig. 558. Mineralien kalkarmer metamorpher Gesteine.

Die Veränderungen der Alkalialumosilikatparagenesen scheinen von den weiteren Mineralbeimengungen wenig beeinflußt zu werden, lagern sich also gewissermaßen den Veränderungen der anderen Mineralien über. Es seien zunächst diejenigen Änderungen betrachtet, die bei Kalkarmut oder Kalkabwesenheit auftreten, also (neben Alkalien) in Systemen FeO, Fe_2O_3, MgO, Al_2O_3, SiO_2, H_2O sich abspielen. Es handelt sich um die Metamorphose von kalkarmen Tongesteinen, kalkarmen granitischen-syenitischen Gesteinen, peridotitischen Gesteinen, lateritisch-bauxitischen Gesteinen.

Auch hier gilt, daß im allgemeinen FeO und MgO sich isomorph vertreten können, doch gibt es auch Mineralien, die vorwiegend als Mg- oder vorwiegend als Fe-Verbindungen auftreten. Wir wollen zur Übersicht die für die einzelnen Zonen charakteristischen Mineralien in je einem Diagramm dem Fm-Gehalt (FeO, MgO, alles Eisen als FeO), Al_2O_3-Gehalt und SiO_2-Gehalt nach zur Darstellung bringen, wobei der H_2O-Gehalt, die Oxydationsstufe des Eisens und das Verhältnis **mg** allerdings nicht zur Geltung kommen (Fig. 558 a, b, c).

Unter Bedingungen der Katazone werden gefunden neben Feldspäten und Biotit, Quarz oder Spinell, ev. Korund: Sillimanit, Andalusit oder Viridin $[SiO_5](Al, Fe, Mn)_2$, Orthaugite (besonders Hypersthen), eventuell Anthophyllit und Cummingtonit, mit Magnetit oder Magnetkies oder Pyrit, bezw. Olivin mit Eisenerzen.

Ferner Cordierit, Granat, Kornerupin, Prismatin, Sapphirin (Sapphirin zusammen mit Cordierit, Hornblende, Biotit, Anorthit, Kornerupin oder Bronzit, Spinell bei Fiskernäs, Grönland).

Die Gesteinsbenennungen sind aus Tabelle 64 ersichtlich.

Mehr oder weniger reine Magnetitgesteine und Korundgesteine im metamorphen Stadium der Katazone treten selten auf, spinellreiche Hornfelse sind etwas häufiger. Periklas und Forsterit mit oder ohne Mineralien der Humitreihe entstehen in metamorphen Dolomitgesteinen, indem $MgCO_3$ in MgO und CO_2 dissoziiert. Ebenda bilden sich auch Spinelle. Besonders interessant sind von all diesen Gesteinen die metamorphen Tongesteine mit vollständig neuem Mineralbestand (nur Quarz ist persistierend).

Unter Bedingungen der Mesozone tritt an Stelle von Andalusit oder Sillimanit eher Disthen (Cyanit). Olivin ist kaum mehr bestandsfähig; Biotit, neben dem nun auch Muskowit herrschend wird, bleibt. Statt der Augite trifft man häufiger Hornblende. Grünerit, Anthophyllit, Cummingtonit, Kupfferit, Gedrit sind die Ca-armen Glieder[1]). $[SiO_6]^{Al_2}_{Mg}$ geht in die Hornblende hinein. Staurolith nimmt in gewissem Sinne den Platz von Cordierit ein, er ist aber im allgemeinen eisenreicher, etwas tonerdereicher und SiO_2-ärmer (verbraucht also Disthen und Spinell). Granat tritt nach wie vor auf. (Siehe Tabelle 64.)

Phlogopit, Periklas, Brucit usw. treten wieder in metamorphen Dolomiten auf. Oft erscheinen in der Mesozone bereits Chlorite in schönen, biotitähnlichen Blättchen. In der Epizone beginnt Biotit zu verschwinden. Mg-Fe-Silikate sind nun Serpentin, Chlorit (wobei neben Pennin, Klinochlor die Prochlorite usw. recht häufig sind), Talk. Mehr eisenhaltig und tonerdehaltig sind Chloritoid und Ottrelith (der Ottrelith ist vielleicht SiO_2-reicher als Chloritoid). Zu diesen sogenannten Sprödglimmern gehört auch der gleich zusammengesetzte, aber etwas Mg-reichere Sismondin. Außer Oxyden (insbesondere Hämatit und ? kristallinen Hydraten) werden jetzt die Karbonate beständig.

Bei der Metamorphose von Dolomiten bilden sich aus $MgCO_3$ Brucit oder (mit SiO_2 und Al_2O_3) Serpentin, Chlorit, eventuell Talk.

Ophicalcit ist ein marmorartiger Kalk mit Serpentin.

[1]) Einige von ihnen treten auch mit Cordierit und Andalusit paragenetisch vergesellschaftet auf (Orijärvi Region, S. W. Finnland).

Aus dieser Zusammenstellung, die vorwiegend dem Buch über kristalline Schiefer von *U. Grubenmann* entnommen ist, erkennt man, wie beispielsweise unter günstigen Bedingungen mit steigender Temperatur ein Tongestein sich sukzessive umwandeln kann in: Tongestein —→ Chloritoidchloritphyllit —→ Staurolithzweiglimmerschiefer —→ Cordierithornfels. Daß tatsächlich der Chemismus derartiger Gesteine übereinstimmen kann, zeigt folgende Zusammenstellung von Molekularwerten:

Tabelle 63

Gestein, Fundort	Mineralbestand	si	al	fm	c	alk	k	mg	c/fm
Tonschiefer, Vermont N.-A.	Quarz, Sericit, Chlorit, Erze, tonige Substanz, Akzessorien	232	43	38,5	1,5	17	0,56	0,30	0,04
Cordierithornfels, Harz	Quarz, Cordierit, Biotit (Bronzit, Erze, Apatit, Zirkon, Oligoklas, Orthit)	219	42	39	3	16	0,56	0,42	0,07
Tonschiefer, Vermont N.-A.	wie 1	329	40	40	3	17	0,63	0,44	0,08
Eckergneis, Harz	Orthoklas, Plagioklas, Quarz, Biotit, Muskowit (Cordierit, Apatit, Zirkon, Magnetkies)	317	42	40	2	16	0,71	0,42	0,05
Chloritoidphyllit, N. Cornwall	Quarz, Sericit, Chloritoid, Akzessorien	189	45	40	1	14	0,64	0,46	0,03
Andalusit-Cordieritfels, Rican	Quarz, Feldspat, Biotit, Muskowit, Andalusit, Cordierit, Akzessorien . . .	188	46	36	7	11	0,71	0,45	0,18
Sismondinphyllit, Bagnetal	Sericit, Sismondin, Chlorit, Magnetit, Quarz (Granat, Turmalin, Erz, Apatit) .	152	46	32	6,5	15,5	0,58	0,28	0,21
Spinell-Cordieritfels, Harz	Spinell, Cordierit, Feldspat, ? Andalusit	139	50	33,5	3,5	13	0,73	0,33	0,11

Die Analysenwerte zeigen zugleich den Chemismus der tonigen Sedimentgesteine. Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten der Eruptivgesteine (siehe Seite 488, 492 und 494) läßt erkennen, wie **al** und **fm** größer, **c** und **alk** kleiner geworden sind. Die Differenz **al** — **alk** oder **al** — (**alk** + **c**) ist groß (Tonerde-Überschuß). Gleiche Basenverhältnisse finden sich unabhängig vom **si**-Gehalt.

Es sind allgemein nach unserer Berechnungsweise Gesteine mit wechselndem **si** und mit **al** ⟩ **alk**; **fm** ⟩⟩ **c**. Meist ist **k** ⟩ 0,5. Einzelne Umsetzungsreaktionen von der Art, wie wir sie bei den Salzlagerstätten mitgeteilt haben, sind aus den Dreieckdarstellungen ableitbar.

Tabelle 64. Kalkarme

	I. Kalkfrei oder kalkarm			Al-haltig, Alkaliarm bis -frei
	Sedimentäre Ausgangsgesteine			Bauxitlager
	Mineralien			
Epizone	Quarz, Karbonate, Pyrit Hämatit, Limonit, (Magnetit), Talk Rutil (Brookit, Anatas), Serpentin	alkalifrei tonerdefrei	O	Epi-Smirgel
	Chloritoid (Sismondin, Ottrelith) Chlorit, Almandin, (Disthen)	alkalifrei tonerdereich	T	Korund mit Diaspor und Hydrargillit, Erz, ± Chlorit, Chloritoid,
	Sericit, (Muskowit), Albit Glaukophan, Paragonit	alkalihaltig	A	Sericit, Karbonaten, Hämatit
Mesozone	Quarz, Hämatit, Magnetit Kupfferit, Grünerit, Anthophyllit	alkalifrei tonerdefrei	O	
	Gedrit, Cummingtonit			Meso-Smirgel
	Korund, Spinell (wenn quarzfrei) Staurolith, Granat, Disthen	alkalifrei tonerdereich	T	
	Biotit, Muskowit, (Kalifeldspat) Albit-Oligoklas Alkalihornblenden	alkalihaltig	A	Korund mit Hämatit, Magnetit, ± Glimmer, Staurolith, Disthen usw.
Katazone	Quarz, Magnetit, Ilmenit (Hämatit) Olivin, Orthaugite	alkalifrei tonerdefrei	O	Kata-Smirgel
	Spinell, Korund (wenn quarzfrei) Sillimanit, Andalusit, Cordierit Granat, (Prismatin, Sapphirin) Gewöhnliche Augite	alkalifrei tonerdereich	T	
	Kalifeldspat, Biotit Plagioklas, Alkaliaugite (Jadeit)	alkalihaltig	A	Korund mit Magnetit, Spinell, ± Cordierit, Feldspat, usw.
	Eruptive Ausgangsgesteine			? pneumatolytische Gänge und Schlieren
	Gruppe nach *Grubenmann*			XII

metamorphe Gesteine

→ Abnehmendes Al		Al-arm oder -frei	
vorwiegend Alkalihaltig, hoher Tonerdeüberschuß	Alkalihaltig, kein oder geringer Tonerdeüberschuß	Vorwiegend Mg-reich	Vorwiegend Fe (Mn)-reich
Tongesteine	Sandsteine, Arkosen, Psephite	selten (? Meerschaumbildungen)	sedimentäre Erzlager
Sericitchloritphyllite Sericitphyllite Granatphyllite Magnetitphyllite Karpholithschiefer Chloritoid (-Ottrelith)-schiefer A ∓ T ∓ O (meist Quarz)	Albitcrossitgneise Sericitalbitgneise ± Glaukophan Sericitquarzite Phyllite A ∓ O, Chlorit, sonst T nur Übergemengteile	Topfsteine Talkgesteine Magnetit-Chloritschiefer Antigoritschiefer Serpentine Chlorite, Serpentin, Talk, Erze ± Karbonate, Granat	Epi-Eisenglimmerschiefer (Hämatit + Quarz) Gondite (Mn-Oxyde + Quarz + Spessartin)
Grünerit-Magnetitschiefer Glimmerschiefer Staurolithglimmerschiefer Disthen-Staurolithgneise oder -schiefer Granatzweiglimmergneise oder -schiefer A ∓ T ∓ O (meist Quarz)	Riebeckitschiefer und -gneis Arfvedsonitgneise, Astochitgneise Glimmerquarzite (wenn quarzreich) Glimmerschiefer Zweiglimmergneise A ∓ O; T nur Übergemengteile	Anthophyllitschiefer Gedritschiefer Aktinolith-Magnetitschiefer Mg-Fe-reiche Hornblenden, Erz, ± Albit usw.	Eisenglimmerschiefer (Itabirite) Magnetitgranatglimmerschiefer vorwiegend Magnetit, Hämatit
Plagioklas-Hypersthenhornfelse Plagiokl.-Hypersth.-Cordierithornfelse Cordierit-Plagioklashornfelse Andalusithornfelse, Andalusit-Cordierithornfelse (↑ Ca zunehmend) Cordierit-Anthophyllitfels Granat-Cordierit-Hypersthenfelse Cordieritgneise, Sillimanit-Granat-Cord.-felse Granatgneise, Sillimanitgneise A ∓ T ∓ O (nach T benannt) meist Quarz	Aegirin-Nephelingneise Jadeitite Hypersthengranulite Leptite und Granulite, wenn quarzreich Gneisquarzite Biotitgneise A ± O; T nur Übergemengteile	Bronzitfelse Hypersthenfelse Enstatitfelse Olivinfelse, Granat-Olivinfelse vorwiegend Olivin, Orthaugite, Erz, ± Plagioklas, Granat	Magnetitschiefer Magnetitfelse vorwiegend Magnetit
—	Eruptivgesteine granitischer, quarzsyenitischer, syenitischer, alkaligranitischer, foyaitischer Magmen	peridotitische Magmen, kontaktpneumatolytische Gesteine	pneumatolytische Erzlager
II	I, VI, VIII	V	XI

Tabelle 65. Kalkreichere metamorphe Gesteine

	II. Kalkreich (Ev. Mn, Fe, Mg ursprünglich als Karbonat)		→ Zunahme von CaO		Abnahme → von SiO_2	
			Meist noch ziemlich A-Mineralien	Meist wenig A-Mineralien oder Ca-reicher Plagioklas	Silikate oder Quarz wesentliche Gemengteile	Silikate oder Quarz nur Übergemengteile
	Sedimentäre Ausgangsgesteine Mineralien		mergelige Gesteine		Kalksandsteine, sandige Kalke, kalkreiche Mergel	Kalke, Dolomite
Epizone	Sericit, Glaukophan, Albit	alkalihaltig A	Sericit > Chlorit Glaukophan-albitschiefer	Glaukophanite Saussurit-Smaragditgabbros Gabbroschiefer	Karbonatführende Quarzite	Rhodochrosit-gesteine Dolomitmarmor mit Sericit, Chlorit, Serpentin (Ophicalcite), (Quarz)
	Zoisit, Epidot (Piemontit) Clintonit, Margarit, Xantophyllit Brandisit	kalkhaltig Al-haltig	Epidosite Epidotalbitgneise	Zoisitphyllite Kalkgranatphyllite Epidotchloritschiefer	Quarzführende Epimarmore (± Clintonit usw.) Kalkphyllite ± Chlorit	
	ferner Calcit, Dolomit, Quarz, Magnesit Chlorit, Serpentin					
Mesozone	Plagioklas (natronr.), Glimmer Alkalihornblenden	alkalihaltig A	Hornblendegarben-schiefer ± Granat	Zoisitamphibolite, Albit-amphibolite	Grammatit-Disthenfelse Kalkglimmerschiefer ± Biotit Tremolitfelse	Epi- und Meso-Marmore mit Glimmer, Phlogopit, Tremolit, Fuchsit, Brucit ev. Periklas
	Gew. Hornblenden, Tremolit, Grammatit Strahlstein (Nephrit)	kalkhaltig tonerdearm C	Hornblende-Chloromelanitgesteine Amphibolite	Granatamphibolite		
	Granat, (Zoisit, Epidot), Lievrit	tonerdereich C′	Hornblendeplagioklas-gneise Biotitplagioklasgneise z. T.	Skapolithamphibolite, Nephrite z. T. (Anthophyllite-Gedritite) Plagioklasamphibolite	Spurrit-Hillebrandit-marmor Lievritskarn Tremolitskarn (wenn manganhaltig: Mn-Hornblenden (Winchit) Piemontitschiefer)	
	ferner Calcit oder (ev. +) Quarz Phlogopit, Periklas, Brucit					
Katazone	Plagioklase, Chloromelanitaugite Alk.-Augite, Biotit	alkalihaltig A	Chloromelanite Plagioklas-Diopsidhornfelse ± Hypersthen	Grossular-Plagioklas-Diopsidhornfels	Kalksilikatgesteine: Diopsidfels, Skapolithfels, Vesuvianfels, Wollastonitfels	Kata-Marmore mit Periklas, Forsterit, Humit, Chondrodit usw.
	Diopsid, Wollastonit, Monticellit Hedenbergit, Andradit, Perowskit Titanit, gew. Augit	kalkhaltig tonerdearm C	Augit-Hornblende-(Biotit)plagioklasgneise Augitplagioklasgneise Biotitplagioklasgneise z. T.	Augitschiefer Erlanfelse (vorwiegend Plag. + Augit)	Grossularfels Hedenbergit-skarn Andraditskarn usw. (wenn manganhaltig: Spessartin, Rhodonit, Tephroit, Knebelit)	
	Anorthit, Skapolithe, Grossular Vesuvian, Gehlenit	kalkhaltig tonerde-reich C′				
	ferner Quarz oder Calcit Periklas, Forsterit, Humit, Chondrodit, Spinelle		vorwiegend A ∓ C-Mineralien	Eklogite (vorwiegend Augit (Omph.) Granat, Plag. ± Erz)	C, C′ ± Calcit oder Quarz	
	Eruptive Ausgangsgesteine		Eruptivgesteine dioritisch-monzonitisch-essexitischer Magmen	Eruptivgesteine gabbroider, theralithischer bis pyroxenitisch-hornblenditischer Magmen	— (kontaktpneumatolytisch) Skarne	—
	Gruppe nach *Grubenmann*		III, VII	IV (VII) teils IX	vorwiegend IX	X

In einem reell nur aus drei Komponenten bestehenden System sind die Beziehungen die folgenden:

Irgend drei Phasen, deren Zusammensetzungspunkte auf einer geraden Linie liegen, sind durch die Beziehung miteinander verbunden, daß die in der Mitte stehende Phase aus einem Gemisch der außenstehenden sich bilden kann, beispielsweise H + K = J. (Fig. 559a.) Hinsichtlich der Mengenverhältnisse gilt auch hier der Seite 347 mitgeteilte Schwerpunktsatz. Weil das System binär ist, so werden alle drei Phasen, da für die Beziehung jetzt zwei unabhängige Komponenten genügen, ein monovariantes Gleichgewicht darstellen, bei dem einerseits H + K, anderseits J + K oder J + H beständig sind. So wird man in der Katazone bei deren Temperaturen und Drucken nicht Sillimanit, Korund und Quarz oder Korund und Quarz als stabile Assoziationen finden können, da die Reaktion

$$\text{Korund} + \text{Quarz} \rightleftarrows \text{Sillimanit}$$

hier schon vollständig nach rechts verlaufen ist.

Sillimanit + Quarz und Korund + Sillimanit sind die möglichen stabilen Paragenesen.

Liegt in Fig. 559b der Zusammensetzungspunkt einer Phase L im Innern eines von drei anderen Phasen HKJ gebildeten Dreieckes, so kann ein Gemisch H + K + J = L ergeben. Auf das Dreieck angewandt, gilt wieder der Schwerpunktsatz. Ternär kann es sich (n + 1 = 4 Phasen) um ein monovariantes Gleichgewicht (zu bestimmter Temperatur ein bestimmter Druck) handeln.

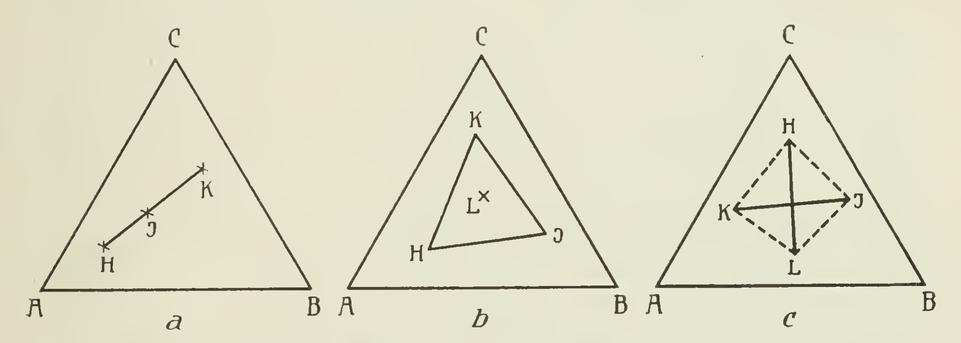


Fig. 559. Reaktionsverlauf und Dreieckdarstellung.

Auf der einen Seite der (n + 1) - Phasenlinie wird dann

H + K + J beständig sein, auf der anderen Seite

L + K + J oder L + H + J oder L + K + H.

Bilden schließlich die Zusammensetzungspunkte der vier Phasen H, L und K, J Ecken eines Viereckes, so können aus je zwei gegenüberliegenden die anderen entstehen (Fig. 559c) H + L = K + J.

Betrifft der Zusammenhang eine wirkliche Reaktion, so würden auf der einen Seite der (n + 1) - Phasenlinie

H + L + K bezw. H + L + J,

auf der anderen Seite K + J + L bezw. K + J + H

beständig sein.

Diese Beziehungen gelten nun auch für die gezeichneten Diagramme Al_2O_3, Fm, SiO_2, nur daß natürlich Unstimmigkeiten im H_2O-Gehalt, im Oxydationsgrad des Eisens und im Mengenverhältnis FeO : MgO besonders berücksichtigt werden müssen. Sind solche Unstimmigkeiten vorhanden, so ist das System natürlich nicht mehr streng ternär, es sind die Vierphasengleichgewichte nicht mehr monovariant. Jedoch wird H_2O eine fünfte Lösungsphase zur Folge haben, so daß die Beziehungen dennoch oft

erhalten bleiben. Es ist so aus der Verteilung ersichtlich, ob aus einer alten Phase drei neue Mineralien oder aus zwei alten Mineralien zwei neue entstehen usw.

Beispielsweise kann aus

$$\underbrace{\text{Chloritoid} + \text{sehr wenig Quarz}}_{\text{vielleicht Ottrelith}} = \text{Staurolith} + [SiO_4](Fe, Mg)_2\text{-Anteil des Biotites}$$

sich bilden. Man denke sich, um dies einzusehen, die Diagramme übereinandergelegt.

Wir betrachten nun, wie das in einem Spezialfall *V. M. Goldschmidt* getan hat, wie die Mineralbestände metamorpher Gesteine sich ändern, wenn CaO hinzutritt. In zwei Dreiecken sind die wichtigsten CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-Mineralien (eventuell mit Cl, F), die für sich oder in Verbindung mit Fe-Mg-Mineralien vorkommen, übersichtlich eingetragen. Die Fig. 560a entspricht ungefähr den Bedingungen der Katazone, die Fig. 560b den Bedingungen der Meso- bis Epizone.

In der Katazone tritt zunächst mehr und kalkreicherer Plagioklas auf. Auch der Granat wird kalkreich. Gemeine Augite, Diopsid und gemeine Hornblenden werden statt Biotit wesentliche Gemengteile.

Derartige Gesteine können u. a. metamorphe gabbroide-dioritische Gesteine (Orthogesteine) oder metamorphe Mergel sein. Im letzteren Fall stammt der CaO-Gehalt fast ausschließlich von Karbonaten, die bei der hohen Temperatur unter Abspaltung von CO_2 mit SiO_2 und Al_2O_3 reagierten (Paragesteine). Nimmt in derartigen Mergelgesteinen und tonigen bis sandigen Kalken der Calcitgehalt zu, so entstehen unter Katabedingungen: Anorthit oder Diopsid, Skapolith, Grossular, Vesuvian, Gehlenit (Monzonigebiet), Wollastonit, Monticellit (z. B. Monzoni in Südtirol, in Kalkblöcken des Vesuvs), eventuell Spurrit (letzteres Mineral mit Gehlenit von Velardeña, Durango Mexiko). Skapolith und Vesuvian bilden sich hauptsächlich unter kontaktpneumatolytischen Voraussetzungen. Hedenbergit- und Andraditskarne (Eisenzufuhr) sind bereits besprochen worden. Unter hohem Druck bleibt der Rest von Calcit erhalten, grobe Umkristallisation führt im Endglied zu Marmoren (metamorphen Kalken). Diopsidfelse, Wollastonitfelse, Granatfelse, Vesuvianfelse (Egeranfelse), Skapolithfelse und Mischgesteine mit oder ohne Calcit, Marmore mit Anorthit, Gehlenit, Monticellit usw. sind verbreitete Gesteine (Kalksilikatgesteine).

Von *Brögger* und *Backström* wird auch der Lasurit oder Lasurstein (Lapis lazuli) als Kontaktbildung in Kalken und Kalksilikatgesteinen aufgefaßt. Er tritt mit Diopsid, Hornblende, Glimmer, Calcit, Pyrit, auch etwa Skapolith, Plagioklas, Kalifeldspat, Apatit, Zirkon, Titanit in Badakschan, ferner am Baikalsee und in Chile auf. Auch in den Kalkblöcken des Vesuvs ist er gefunden worden.

Selten (Südcalifornien) tritt bei P_2O_5-Anwesenheit an Stelle des gewöhnlichen Apatites der Wilkeit, ein SiO_2-haltiger Sulfat-Karbonatapatit, der gerne in den Kalkzeolith Okenit sich umsetzt.

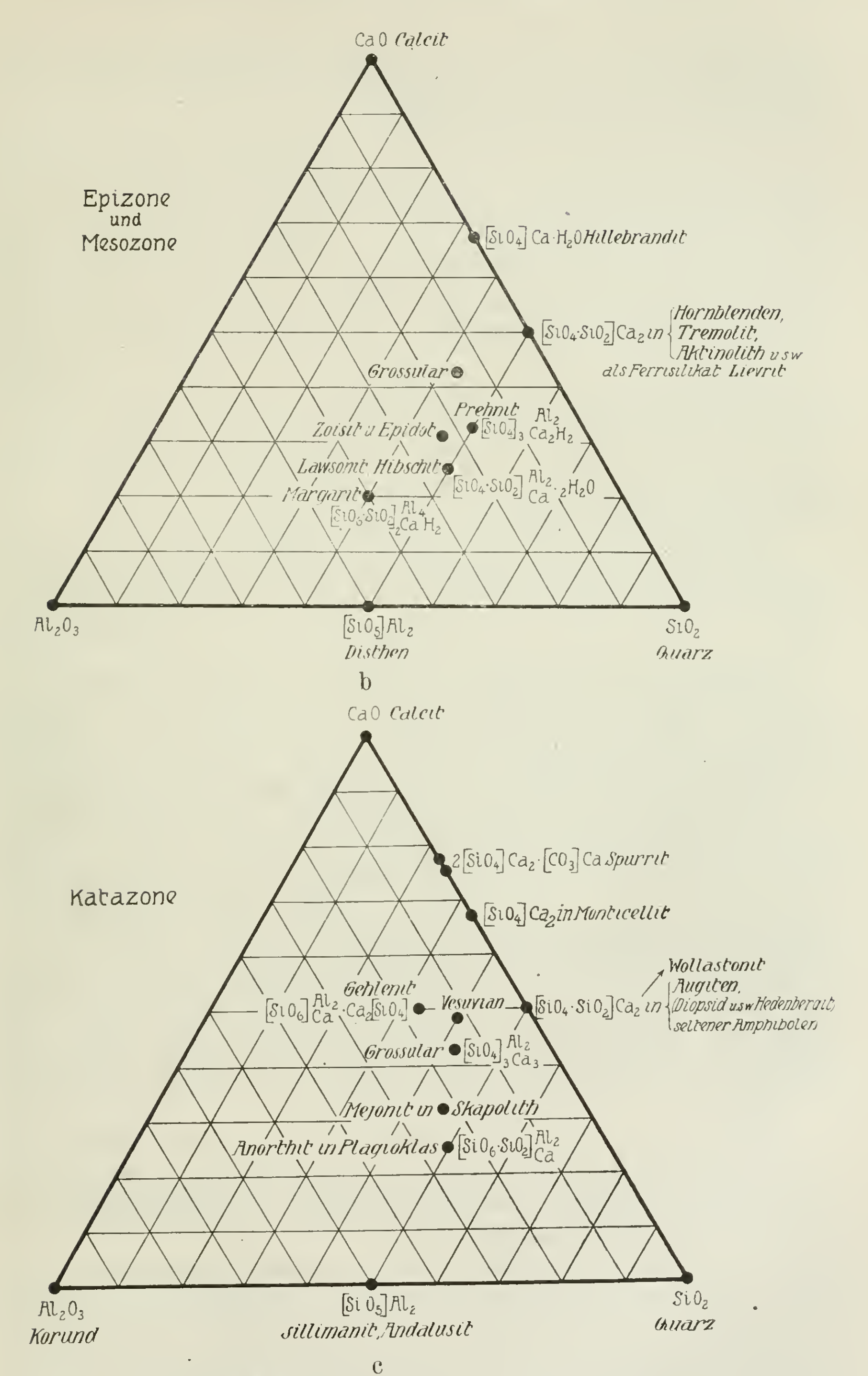


Fig. 560. Mineralien kalkreicher metamorpher Gesteine.

Axinit, Serendibit (Mg, Ca, Fe-Bor-Alumosilikat), Helvin, Datolith (vorwiegend Mesozone) sind Ca-Verbindungen in pneumatolytisch beeinflußten Marmoren oder Kalksilikatfelsen.

Unter den Bedingungen der Meso- und Epizone treten an Stelle der Plagioklase zunächst Albit + Zoisit oder Epidot, seltener Lawsonit oder Hibschit (mit gleicher Zusammensetzung wie Anorthit, nur H_2O-reicher). Auch Prehnit stellt sich ein. Die Augite machen den Hornblenden Platz. Der Kalkglimmer Margarit ist relativ selten. Dem Chloritoid ähnliche Kalk-Magnesiasprödglimmer sind Xanthophyllit, Brandisit und Clintonit. (Xanthophyllit z. B. mit Magnetit, Spinell, Granat in Talkschiefer vom Berge Schischim im Ural, von der Nikolaje-Maximilianowschen Grube im Klinochlorschiefer mit Klinochlor, Spinell, Perowskit, Granat, Epidot, Diopsid, Titanit, Apatit; Brandisit aus dem Monzonigebiet mit Spinell, Fassait (= Augit) und Calcit; Clintonit in Ophicalcit (= Serpentinkalk) mit Spinell, Chondrodit, Amphibol, Pyroxen, Graphit von Orange County im Staate New York.)

Es entstehen Gesteine wie: Hornblende- und Biotitplagioklasgneise, Amphibolite (vorwiegend Amphibol + Plagioklas) und Hornblendegarbenschiefer. Letztere werden so genannt, weil die oft Na-haltigen Hornblenden gerne büschelig aggregiert sind.

Prasinite und Glaukophanite sind Gesteine mit ± Albit, Glaukophan-Gastaldit, Epidot, Zoisit oder Lawsonit, oft auch mit Chlorit ± Quarz. Im übrigen muß auf Tabelle 65 verwiesen werden. Es sind meist ursprünglich dioritisch-gabbroide oder tonig mergelige Gesteine (eventuell Tuffe).

Als Meso- bis Epi-Metamorphosenprodukte der Mergel-Kalkreihe treten auf: Tremolitfelse, Tremolitskarne (Tremolit + Calcit + Chlorit + Magnetit), tremolit- oder hornblendeführende Marmore, Kalkglimmerschiefer (mit Glimmer, Quarz, Calcit, seltener Granat, Zoisit, Disthen, Staurolith), Granatkalkschiefer, Kalkphyllite usw. Der Hillebrandit ist als sekundäres Produkt mit dem Spurrit zusammen gefunden worden. Der Lievrit ersetzt in den Skarnen Hedenbergit und Andradit, das gleiche tut oft Epidot. Wie wir früher sahen, scheinen Calcit und Quarz noch bei relativ hohen Temperaturen ohne Reaktion koexistieren zu können.

$MgCO_3$ und $FeCO_3$ sowie Dolomit sind viel reaktionsfähiger. So entstehen bei der Metamorphose von Dolomit und dolomitischen Mergeln unter Temperaturzunahme zunächst Magnesium- oder Eisensilikate (Entdolomitisierung, Entbreunneritisierung).

Die dioritischen, gabbroiden bis peridotitischen Gesteine sind sehr leicht veränderlich und deshalb häufig nur in der epimetamorphen Form (mit deutlichen Relikten) bekannt.

Die Dreieckdarstellung (Fig. 560a und Fig. 560b) ist in gleicher Weise verwendbar wie die Fig. 558a bis Fig. 558c.

Dem Kalk ähnlich verhält sich MnO bei der Metamorphose manganhaltiger Eruptivgesteine oder Sedimente.

Es entstehen dann Rhodonit $[SiO_4 \cdot SiO_2]Mn_2$ oder Tephroit $[SiO_4]Mn_2$ beziehungsweise manganhaltige Augite (Blanfordit, Fowlerit mit Zn, Pyroxmangit, Photicit), manganhaltige Hornblenden (Winchit, Dannemorit), manganhaltige Olivine (Knebelit, Glaukochroit, Stirlingit mit Zn).

Spessartin ist der Mangangranat, der in den Gondit genannten Gesteinen Zentralindiens mit Quarz und Manganerzen (Braunit, Manganosit, Manganomagnetit, Sitapirit = vorwiegend MnO, Vredenbergit = vorwiegend Mn_2O_3, Hausmannit) vorkommt. Der Manganepidot heißt Piemontit. Er ist wesentliches Mineral in den Piemontitfelsen und -schiefern des Piemonts, der Insel Croix (Bretagne) und in Japan. Rhodochrosit ist das Mankankarbonat, Hollandit eine Bariummanganverbindung. Manganhaltiger Ottrelith und Karpholith $\left([SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{Mn} \cdot 2H_2O\right)$ entsprechen mehr den Bedingungen der Epizone.

Der TiO_2-Gehalt kann Pyrophanit bilden. Das Mineral entspricht dem Perowskit der titanhaltigen Marmore. In Phylliten ist TiO_2 unverbunden als Rutil oder etwa als Ilmenit vorhanden.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß natürlich auch Kieselgesteine und sehr quarzreiche Sandsteine metamorphosiert werden können.

Es entstehen dann die den Marmoren vergleichbaren Quarzite mit vorwiegend SiO_2 als Quarz und den für die Spezialbedingungen charakteristischen Übergemengteilen.

Die Metamorphose der Gesteine ist eine so weit verbreitete Erscheinung, daß spezielle Fundorte der genannten Paragenesen nicht erwähnt zu werden brauchen. Hinsichtlich der Einzelheiten und der strukturellen sowie texturellen Verhältnisse muß auf das Lehrbuch von *U. Grubenmann* und die Spezialarbeiten verwiesen werden. Auch hinsichtlich der metamorphen Prozesse ist eine Zusammenfassung von unter ähnlichen, voneinander abhängigen Bedingungen umgewandelten Gesteinen zu metamorphen Provinzen am Platze.

In ausgezeichneter Weise können die Vorgänge in den Alpen studiert werden, wo verschiedene Metamorphosen sich überlagern. Die jüngste steht mit der Alpenfaltung in Verbindung und ist in der Hauptsache unter Meso-Epibedingungen verlaufen. Diese jungalpine metamorphe Provinz ist durch eine Reihe drusenartiger Mineralbildungen bemerkenswert. Diese stehen in organischem Zusammenhang mit der Metamorphose, gehören somit der metamorphen Reihe an.

b) Sekretionsartige Mineralbildungen und Mineralassoziationen in Begleitung der Gesteinsmetamorphose. (Vorwiegend alpiner Typus)

Neben *Wiser*, *Groth*, *Baumhauer*, *Weinschenk* hat sich neuerdings besonders *Königsberger* mit diesen alpinen Minerallagerstätten befaßt. Die Mineralien sind in Zerrklüften und Spalten oder in kleineren Hohlräumen auskristallisiert. Die wässerigen, wohl oft kohlensäurehaltigen Lösungen, die während der Dislokationsbewegungen zirkulierten, sättigten

sich an den im Gestein vorhandenen Bestandteilen und ließen in den Hohlräumen Mineralien auskristallisieren. Es ist zumeist eine deutliche Sukzession wahrnehmbar. Die Bildung fällt in die letzte Phase der alpinen Deckenschübe. Da sicherlich die Faltung in der Tiefe von magmatischen Intrusionen begleitet war (die in südlicheren Gebieten sogar sichtbar geworden sind) kann man auch von einer Telepneumatolyse sprechen. Die Lösungsmittel werden zum Teil fernmagmatischen Ursprungs sein. Aus der Herkunft der gelösten Stoffe (Lateralsekretion) folgt aber, daß eine Beziehung zwischen Mineralbestand in den Drusen und Charakter des Nebengesteins erkennbar sein muß. Die Temperatur der Erstausscheidung hat 500° kaum überschritten, vermutlich lag sie zum größten Teil noch erheblich tiefer. Die Paragenesen ähneln daher sehr den letzten hydrothermalen Assoziationen pegmatitischer Drusen. Chloritsand und Wasser erfüllen meist die Hohlräume.

Am häufigsten sind die Fundorte von der Dauphiné im Westen bis zum Ankogl im Osten.

Als kennzeichnend für Drusenbildungen in metamorphen Graniten und Orthogneisen gibt *Königsberger* folgende zwei Sammeltypen an:

I. 1. Epidot; 2. Adular; 3. Albit, Quarz (± Apatit); 4. Hämatit, (Turmalin), Rutil, Muskowit; 5. Titanit als Sphen, Chlorit, Calcit, eventuell Axinit: 6. Desmin, Heulandit, Prehnit, Laumontit, Chabasit.

II. 1. Epidot; 2. Adular; 3. Quarz (± Apatit); 4. Hämatit, Erze, Fluorit, Calcit, Chlorit; 5. Desmin, Heulandit, Laumontit, Skolezit, Chabasit.

Die Reihenfolge (1, 2, 3 usw.) soll ungefähr die des Ausscheidungsbeginnes sein, die Ausscheidungen selbst überlagern sich stark. Seltene Mineralien dieser Drusen sind Adular, Danburit[1]), Axinit und Fluorit. Der Quarz (Bergkristall) tritt häufig als Rauchquarz auf.

Gedrehte Quarze, das heißt Verwachsungen von Quarzen, bei denen die Hauptachse eines jeden Individuums im selben Sinne um einen kleinen Betrag von der Hauptachsenrichtung des vorhergehenden abweicht, sind nicht selten. (Als Rauchquarze z. B. vom Viescher Horn in Wallis). Adulare in Vierlingskristallen werden von verschiedenen Fundorten erwähnt (z. B. Ernen im Wallis mit Periklin (Albit in Periklintracht)). Ein schönes Fluorit-Zeolithvorkommnis liegt bei Gibelsbach (Viesch) in Wallis. In der Nähe (Reckingen) wurde auch Phenakit gefunden. Besonders charakteristische Vorkommnisse sind aus Aar- und Gotthardmassiv bekannt. Apatit in flächenreichen, meist tafeligen Kristallen und rosettenartig gruppierte tafelige Hämatit- (Eisenglanz-) Kristalle (sogenannte Eisenrosen) sind neben Adular an der Fibbia (Gotthard) dominierend. Die größten Rauchquarze (bis 134 kg) wurden 1868 am Tiefengletscher (Kt-Uri) gefunden. Die Kristallhöhle hatte ungefähr die Dimensionen $6/4/1\frac{1}{2}$ m. Sie führte neben Quarz noch Fluorit, Calcit, Bleiglanz, Kupferkies, Wulfenit, Laumontit, Chlorit.

---

[1]) Danburit $[SiO_4]_2CaB_2$ (rhombisch, ähnlich Topas), so genannt nach seinem Vorkommnis im Dolomit von Danbury (Connecticut) zusammen mit Orthoklas und Oligoklas. Sonst noch von Russell (New York) beschrieben.

Aus Bleiglanz selbst waren teilweise Cerussit und Leadhillit entstanden. Auch der Zinkenstock lieferte gewaltige Mengen von Bergkristallen. Sehr viele Fundorte sind im unteren Göschenertal und in der Schöllenen. Quarz, Fluorit, Apatit, Calcit, ± Adular und Zeolithe sind hier typisch. An Fluorit arme und an Apatit reiche Drusen beherbergt der Plattenstock. Vom schattigen Wichl stammen sehr schöne Zeolithe wie Skolezit, Heulandit, Desmin, Apophyllit. Der Rauchquarz ist hier zuweilen von Chabasit überzogen. Der Granitkontaktzone gehören die Funde von der Kammegg bei Guttannen an *(Hugi)* mit Scheelit, Epidot, Bergkristall und Adular.

Danburit und Axinit fand man am Piz Valetsch (Lukmanier) in Orthogesteinen. Vierlinge des Albites hat von hier schon *vom Rath* beschrieben. Im Adulagneis sind die Paragenesen Rauchquarz, Calcit; Rauchquarz, Fluorit; Adular, Quarz, Danburit, Chlorit; Rauchquarz, Beryll; Quarz, Fluorit, Epidot; Rauchquarz, Adular, Brauneisen, Calcit, Anatas; usw. gefunden worden.

Amethyst, Adular (z. T. nach Bavenoer Gesetz verzwillingt), Apatit, Muskowit, Periklin (Albit), Sphen (Titanit), Laumontit usw., im allgemeinen aber der Typus II, stammen aus Klüften in Gneis und Tonalitgneis des Stillup- und Floitentales im Tirol. Quarz, Adular, Albit, Sphen, Rutil, Calcit sind auch Hauptkluftmineralien im Gebiet des Zentralgranites des Groß Venediger. In Sammlungen weit verbreitet sind die schönen Bergkristalldrusen des goldführenden Quarzganges von Mine de la Gardette bei Bourg d'Oisans (Dauphiné). Aus der gleichen Gegend sind Anatas-Sphen-Axinit-Epidot-Prehnit-Turnerit-Funde von seltener Schönheit bekannt (wohl aus Glimmerschiefer oder Sericitgesteinen). Ein nicht häufiges alpines Kluftmineral ist der Euklas $[SiO_5]^{Al}_{BeH}$ (z. B. Sonnenblick im Rawiser Tal mit Quarz, Rutil, Anatas, Sphen, Adular, Albit).

Die Klüfte der Glimmerschiefer, Sericitphyllite, Chloritschiefer und so weiter sind an Fe- und Ti-Mineralien besonders reich.

Königsberger unterscheidet folgende drei Haupttypen (die arabischen Zahlen geben die Ausscheidungsfolge an):

I. 1. Adular; 2. Quarz (Turmalin), Albit; 3. Anatas, Magnetit, Hämatit; 4. Xenotim, Chlorit.

II. 1. Albit, Rutil, Quarz; 2. Anatas, Apatit; 3. Erze, Siderit; 4. Brookit, Turnerit; 5. Chlorit, Calcit.

III. 1. Albit, Rutil, Quarz; 2. (± Turmalin), Apatit; 3. Siderit; 4. Turnerit; 5. Calcit.

Bekannte Fundstätten des ersten Typus sind vor allem die des Kollergraben im Walliser Binnental (Glimmerschiefer).

Adular, Quarz, Magnetit, Hämatit, Rutil, Anatas, Chlorit (seltener Calcit), Xenotim, Turmalin sind von hier beschrieben worden. Besonders Anatas ist in schönen Kristallen zugegen. Aber auch Turnerit tritt neben Adular, Rutil, Quarz, Hämatit, Calcit, Siderit, Pyrit, Chlorit auf. Von der Kriegalp im Binnental stammen aus Glimmerschiefer schöne Eisenrosen, schwarzer Turmalin, Diopsid, Sphen, Amphibol, Quarz. Auch die Grieswiesalp (1. Adular, Rutil; 2. Quarz, Albit; 3. Calcit; 4. Chlorit) in der Rauris (Österreich) enthält ähnliche Kluftmineralien.

Der Typus II ist im Maderanertal der Schweiz, bei Le Pays St. Christophe in der Dauphiné, an der Eichamwand in den Ostalpen (Quarz, Rutil, Anatas, Brookit, Calcit, Chlorit) häufig zu finden. In der Phyllit- und Glimmerschieferzone des Vorderrheintales (Tavetsch, Val Cornera und Nalps) ist besonders Typus III zu Hause. Da finden sich auch die schönsten Eisenrosen.

In der Nähe von Vals-Platz in Graubünden am Piz Aul sind große Quarzkristalle mit eingeschlossenen und aufgewachsenen Rutilnadeln gefunden und von *Grubenmann*

beschrieben worden. Sie sind mit Adular, Chlorit, Pyrit und Calcit vergesellschaftet. Auch Quarz mit Brookit und Quarz mit Anatas kommen in jener Gegend vor, wie überhaupt die drei Modifikationen von TiO_2 gern miteinander assoziiert sind oder doch in benachbarten Klüften auftreten.

Bei all diesen Paragenesen in nicht selten SiO_2-reichen Gesteinen trennt ein Quarzband die Klüfte von den zersetzten Nebengesteinen. Syenite, Diorite, Amphibolite enthalten im allgemeinen reichlicher Epidot und Titanit in den Klüften ausgeschieden, als die Gesteine granitischer Herkunft. Auch Hornblende tritt hier auf. Rutil ist seltener. Apophyllit und Milarit, ein sehr kieselsäurereicher K-Ca-Al-Zeolith (Val Strim, Val Giuf), sind neue Zeolithe.

Piz Giuf und das Ruseiner Tobel in Graubünden beherbergen derartige Stufen. Scheelit neben Asbest, Chlorit, Epidot, Axinit, Prehnit stammt von Guttannen im Haslital (siehe auch Seite 631). Auch östlich davon ist nach *Schmidt* vereinzelt Scheelit gefunden worden.

Sehr mannigfaltig sind die Kluftausfüllungen in basischen Gesteinen. Etwa folgende Sammeltypen können unterschieden werden:

I. 1. Hornblende, Tremolit, Amiant (= Byssolith, Asbest, faserige Hornblende oder Serpentin), Epidot; 2. Adular, Albit; 3. Rutil (selten), Apatit, Quarz, Sphen; 4. Calcit, Anatas, Chlorit, Prehnit, Desmin, Heulandit, Laumontit.

II. 1. Hornblende, Tremolit, Amiant, Epidot; 2. Adular, Albit; 3. Sphen, Magnetit, Quarz; 4. Chlorit; 5. Prehnit, Desmin, Heulandit, Chabasit, Laumontit.

III. 1. Hornblende, Tremolit, Amiant, Epidot; 2. Albit, Sphen, Ilmenit, Perowskit; 3. Magnetit, Pennin; 4. Prehnit.

IV. 1. Diopsid, Vesuvian (= Idokras), Epidot; 2. Granat (Topazolith und Grossular) (selten Zirkon), Magnetit, Sphen (oder Perowskit); 3. Apatit; 4. Pennin oder sonstiger Chlorit, Calcit.

Die Paragenesen von IV finden sich als junge Kluftbildungen in kontaktmetamorphen Schollen von Kalksilikatgesteinen, besonders schön im Serpentinkontakt. Die Mussaalp im Alatal ist durch Hessonit und Topazolith (Kalkeisengranat), Diopsid, Idokras, Chlorit bekannt. Am Becco della Corbassera tritt auch Manganvesuvian mit Apatit und Sphen auf. Ähnlich ist die Lagerstätte von Rympfischwängi bei Zermatt. Magnetit neben Pennin, Asbest, hellgrünem Diopsid, Kalkeisengranat, Calcit, braunem Sphen, Perowskit stammen von hier. Apatit ist selten. Auch hellgrüne Zoisite treten als Kluftmineralien auf. Einer Kalksilikatlinse entstammen die als Hyazinthe von Disentis bekannten hellroten Granate des Maigelstales mit Epidot, Diopsid, Calcit, seltener Quarz (siehe Seite 421). Diopsid, Calcit, Epidot sind fernerhin charakteristische Mineralien des Tscherwandunagebietes in Wallis. Piz Longhin in Graubünden, die schwarze Wand am Groß Venediger (Kalkgranat-Diopsid-Epidot-Amiant-Magnetit-Chlorit) die Burguner Alp (Zirkon-Idokras-Melanit-Sphen-Pennin-Diopsid-Calcit) enthalten ähnliche Paragenesen.

Die Paragenese I ist für Hornblendeschiefer, Grünschiefer, Chloritschiefer, die Paragenese II für Gabbro, III für Serpentine charakteristisch.

Im Serpentingebiet des Geißpfades in Wallis sind Asbeste mit Granat, Amphibol, Magnetit schön entwickelt. Albit, Sphen, Chlorit, Epidot, auch etwa Adular, Hämatit,

Glimmer, Talk, Apatit, Granat, Calcit, Dolomit, Quarz sowie Zeolithe sind vom nahe gelegenen Wälschen Ofen bekannt.

Sphen-Albit-Drusen in Talkgesteinen der Zentralalpen sind häufig. In Grünschiefern der Umgebung von Vals Platz in Graubünden stellte *Königsberger* folgende Paragenesen fest: I. Albit, Adular, Sphen, Amiant, Calcit, Chlorit (Alp Rischuna); II. Albit, Hornblende (Marchegg); III. Epidot, Adular, Quarz, Sphen, Eisenglanz, Chlorit (Peiler Tobel); IV. Epidot, Hornblende, Quarz, Sphen (Alp Moos); V. Quarz, Calcit, Pyrit, Chlorit (südlich Piz Aul).

Im Zillertal (Hochfeiler) sitzen auf Klüften von Amphiboliten Albit, Sphen, Adular und Calcit. Sie werden von Chlorit und Laumontit im Habachtal begleitet. Ein bekannter Epidotfundort in Grünsteinen ist die Knappenwand im Untersulzbachtal (Amiant, Epidot, Albit, Apatit, Adular, Calcit) usw.

In den metamorphen sedimentären Gesteinen des Val Piora (Staurolithschiefer, Disthenglimmerschiefer usw.) haben sich oft in Zerrklüften mit Quarz große Disthen-Staurolith-Granatkristalle entwickelt. Auch umkristallisierter Turmalin tritt hier auf. Disthen (als Rhätizit) ist mit Margarit aus den Kalkglimmerschiefern des Tirols bekannt (Wolfendorn). Die großen Andalusite und Cordierite der Stubaier Gruppe in Tirol, die in üblicher Weise (siehe Seite 460) umgewandelt sind, mögen ältere Bildungen darstellen. Quarz und Calcit sind in Kalkschiefern die verbreitetsten dynamometamorphen Kluftmineralien. Albit (± Calcit, Siderit, Margarit) finden sich darin ebenfalls. Außerdem ist Fluorit in Kalken nicht selten (Säntisgebirge, Oltschikopf am Brienzersee). Reich an seltenen Mineralien sind einige Dolomite, besonders die von Campo Lungo (Tessin) und vom Binnental in Wallis. Sie wurden im Verlauf der Alpenfaltung metamorphosiert und schieden eine Reihe von schön kristallisierten Substanzen aus. Im Tessin (Passo Campolungo, Passo Cadonighino) sind es hauptsächlich Tremolit, Phlogopit, hellgrüner Turmalin, rötlicher bis bläulicher Korund, oft mit herrschendem $\langle 22\bar{4}3\rangle$ $\langle 11\bar{2}0\rangle$, Pyrit, auch etwa Fluorit, Quarz, Orthoklas. Im Binnental spielen Sulfide und Sulfosalze eine große Rolle. Die Vorkommnisse sind neuerdings von *Desbuissons* beschrieben worden.

So sind von der berühmten Fundstelle bei Lengenbach bekannt geworden: aus den oberen Schichten besonders Dufrenoysit, Binnit, Realgar, Auripigment, Hyalophan, aus den unteren Schichten Jordanit, Skleroklas, Zinkblende, Bleiglanz. Daneben Dolomit, Calcit, Lengenbachit, Seligmannit, Baumhauerit, Baryt, Muskowit, Quarz, Rutil, Turmalin, Sartorit, Rathit, Adular, Albit, Phlogopit, Proustit, Tremolit, Talk, Fahlerz usw. In Drusenräumen des Dolomites vom Baltschiedertal in Wallis fand *Schmidt* Dolomit, Quarz, Fluorit, Adular, Anatas, Pyrit, Bleiglanz, Zinkblende, Calcit, Coelestin, Baryt, Azurit und Malachit.

Der Habitus alpiner Kluftmineralien ist im allgemeinen ein charakteristischer und wenig wechselnder. Es entspricht das den im großen ähnlichen Entstehungsbedingungen.

Einer Zusammenstellung von *Königsberger* seien folgende Angaben entnommen:

Quarz meist säulig mit vorwiegendem $\langle 10\bar{1}0\rangle$ und $\langle 10\bar{1}1\rangle$, $\langle 01\bar{1}1\rangle$, daneben etwa steilere Rhomboeder, trigonale Pyramide und Trapezoeder.

Rutil säulig mit vorwiegendem ⟨110⟩.

Anatas ⟨111⟩ allein oder mit ⟨001⟩. Auch als ⟨112⟩ mit ⟨111⟩, oder mit ⟨111⟩ und ⟨113⟩ usw. Immer pyramidal.

Brookit stets tafelig nach ⟨100⟩.

Magnetit ⟨111⟩ oder ⟨111⟩ mit ⟨110⟩.

Hämatit stets tafelig nach ⟨0001⟩ (mit Rhomboedern und Prismen.)

Calcit skalenoedrisch mit vorwiegendem $\langle 21\bar{3}1\rangle$ oder säulig mit vorwiegendem $\langle 10\bar{1}0\rangle$ neben $\langle 21\bar{3}1\rangle$, auch rhomboedrisch mit vorwiegendem $\langle 01\bar{1}2\rangle$ oder tafelig nach ⟨0001⟩. Daneben Einheitsrhomboeder.

Dolomit und Siderit $\langle 10\bar{1}1\rangle$.

Amphibol meist säulig nach ⟨110⟩, mit ⟨010⟩.

Adular ⟨110⟩ mit ⟨001⟩, $\langle\bar{1}01\rangle$ und etwa seltenen Flächen (⟨010⟩). Bavenoerzwillinge.

Albit ⟨010⟩, ⟨001⟩ oder eine von beiden Formen zumeist vorherrschend. Daneben ⟨110⟩, $\langle 1\bar{1}0\rangle$, $\langle\bar{1}01\rangle$, $\langle\bar{1}11\rangle$, $\langle\bar{1}\bar{1}1\rangle$, $\langle 1\bar{3}0\rangle$, ⟨130⟩ usw. Häufig tafelig ⟨010⟩ oder tafelig ⟨001⟩ als Periklin. Vielfach verzwillingt.

Turmalin säulig mit den Hauptformen $\langle 11\bar{2}0\rangle$ und $\langle 10\bar{1}0\rangle$. Dazu Pyramiden usw.

Granat ⟨110⟩, ⟨211⟩, seltener ⟨321⟩ als Hauptformen.

Epidot langgestreckt nach der b-Achse, sehr flächenreich, oft ⟨010⟩ oder ⟨100⟩ dominierend.

Laumontit ⟨110⟩, $\langle\bar{2}01\rangle$.

Skolezit ⟨110⟩, ⟨010⟩ mit ⟨111⟩, $\langle\bar{1}11\rangle$.

Apophyllit ⟨001⟩, ⟨100⟩ oder ⟨111⟩ vorherrschend.

Heulandit. Wichtige Formen: ⟨010⟩, ⟨201⟩, $\langle\bar{2}01\rangle$, daneben ⟨001⟩, ⟨110⟩, $\langle\bar{1}11\rangle$.

Chabasit $\langle 10\bar{1}1\rangle$ Zwillinge nach $\langle 10\bar{1}1\rangle$.

Desmin. Gerne garbenförmige Aggregate. ⟨010⟩, ⟨001⟩ mit ⟨110⟩ (Zwillinge nach (001)).

Chlorit ist meist als pulverige Kluftausfüllung entwickelt.

Titanit $\langle\bar{1}02\rangle$ und ⟨110⟩ oder ⟨001⟩ oder $\langle\bar{1}41\rangle$ sind wichtige Formen der flächenreichen Kristalle von wechselndem Habitus. Zwillinge nach ⟨001⟩ und $\langle\bar{1}01\rangle$.

Apatit ist meist kurzsäulig bis tafelig. ⟨0001⟩ mit $\langle 10\bar{1}0\rangle$, $\langle 10\bar{1}1\rangle$, $\langle 10\bar{1}2\rangle$, oft flächenreich.

Monazit, Turnerit (monoklin) ⟨100⟩ mit oder ohne $\langle\bar{1}01\rangle$ bezw. ⟨101⟩ herrschen bei den flächenreichen Kristallen gerne vor (tafelig, kurzprismatisch, langprismatisch).

Fluorit ⟨111⟩ oder ⟨100⟩ sind Hauptflächen.

Die Binnentaler Mineralien sind nach *Desbuissons* durch folgende Formen besonders ausgezeichnet.

Bleiglanz ⟨100⟩, ⟨111⟩, ⟨110⟩.

Zinkblende ⟨100⟩, $\langle 1\bar{1}1\rangle$ mit ⟨211⟩, $\langle 3\bar{1}1\rangle$, seltener ⟨111⟩, ⟨722⟩, $\langle 4\bar{3}1\rangle$.

Arsenkies ⟨110⟩, ⟨011⟩, ⟨021⟩, ⟨012⟩.

Skleroklas (monoklin) (Sartorit), sehr flächenreich ⟨100⟩, ⟨010⟩, ⟨001⟩, ⟨310⟩, ⟨210⟩, ⟨320⟩, ⟨110⟩, ⟨120⟩, ⟨130⟩, ⟨011⟩, ⟨023⟩, ⟨041⟩, $\langle\bar{1}01\rangle$, $\langle\bar{2}01\rangle$, $\langle\bar{1}11\rangle$, ⟨111⟩, ⟨221⟩ usw. 91 beobachtete Formen.

Ebenfalls außerordentlich flächenreich ist der Baumhauerit (monoklin), ⟨100⟩ oder Prismen nach der b-Achse vorherrschend.

Rathit (rhombisch) meist langprismatisch mit ⟨010⟩, ⟨320⟩, ⟨340⟩, ⟨120⟩, ⟨380⟩, ⟨101⟩, ⟨111⟩, ⟨010⟩, daneben etwa ⟨100⟩, ⟨001⟩. Häufig lamellar nach (074) verzwillingt.

Dufrenoysit (monoklin). Viele Flächen der Zone (010)/(101) und (010)/(001), ⟨210⟩, ⟨023⟩, ⟨012⟩ usw. 99 bekannte Formen.

Jordanit (monoklin). Mehr als 267 bekannte Formen. Häufig nach (010) abgeplattet (pseudohexagonaler Habitus.) Meist verzwillingt nach $(\bar{1}01)$ oder (301), (101), $(\bar{3}01)$.

Seligmannit (rhombisch). Ebenfalls flächenreich; kleine Kristalle mit ⟨100⟩, ⟨010⟩, ⟨001⟩, ⟨110⟩, ⟨111⟩, ⟨101⟩, ⟨011⟩, ⟨112⟩. Zwillinge nach (110).

Hutchinsonit $(Tl, Ag, Cu)_2 S \cdot As_2S_3 \cdot PbS \cdot As_2 S_8$ rhombisch. Prismatischer Habitus ⟨100⟩, ⟨010⟩.

Smithit (monoklin) $(Ag_2S \cdot As_2S_3)$ ⟨100⟩, ⟨101⟩, ⟨001⟩, $\langle\bar{1}01\rangle$, ⟨211⟩, ⟨111⟩, $\langle\bar{1}11\rangle$, $\langle\bar{2}11\rangle$ usw.; hexagonal pyramidal erscheinend.

Binnit (kubisch hemimorph) sehr flächenreich ⟨100⟩, ⟨110⟩ immer vorhanden, ⟨211⟩, ⟨111⟩, $\langle 2\bar{1}1\rangle$, ⟨611⟩ usw.

Hyalophan (monoklin) $[SiO_6 \cdot SiO_2]^{Al_2}_{(Ba, K_2)}$ ⟨001⟩, ⟨110⟩, $\langle\bar{1}01$, ⟨010⟩ mit ⟨130⟩, $\langle\bar{1}11\rangle$ usw.

Mit der Habitusentwicklung stehen oft charakteristische Streifungen im Zusammenhang, so beim Adular auf (001) und $(10\bar{1})$ Kombinationsstreifung parallel b. Anatas ist parallel der Basis auf den Pyramiden gestreift (Kombinationsstreifung). Dufrenoysit auf (010) parallel der Schnittlinie mit (001) (Kombinationsstreifung). Rathit auf (011) parallel a (Kombinationsstreifung) usw. Auch Zwillingsstreifungen (beim Epidot neben Kombinationsstreifung) treten auf.

Diese Angaben sollen nochmals darauf aufmerksam machen (siehe Seite 420), daß bei der Untersuchung von Mineralparagenesen auch auf die Tracht- und Habituserscheinungen zu achten ist, und daß manche Lokalitäten ganz charakteristische Merkmale dieser Art aufweisen, die natürlich mit den Entstehungsbedingungen in Beziehung stehen (Lösungsgenossen, Temperatur usw.). Es möge nur erwähnt werden, daß in pneumatolytischen Drusenbildungen Kalifeldspat vorwiegend in der Orthoklasform (siehe Seite 115) mit stärker entwickeltem ⟨010⟩ auftritt, daß Apatit in den Eruptivgesteinen und in manchen pneumatolytischen Lagerstätten sich in säuliger Form ausbildet mit vorwiegendem $\langle 10\bar{1}0\rangle$ neben $\langle 10\bar{1}1\rangle$, ⟨0001⟩, daß im Magnet Cove-Gebiet von Arkansas dem Brookit pyramidale Gestalt mit ⟨122⟩ neben ⟨110⟩ zukommt usw.

Außeralpine Lagerstätten vom gleichen Typus sind wenige bekannt. Wahrscheinlich finden sich in Nordamerika und im Tatragebirge ganz ähnliche Bildungen. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte muß den Asbestneubildungen in Klüften peridotitischer Gesteine analoge Bildungsweise zugeschrieben werden. Die Zerklüftung mag hier oft nur eine Begleiterscheinung der Epiumwandlung in Serpentin sein, da durch die Wasseraufnahme der Olivine usw. eine Volumvermehrung sich bemerkbar macht. Man erkennt ja schon in den Einzelmineralien dieses Phänomen. Die Serpentinisierung geht von Sprüngen aus, die schließlich als Netzwerk das ganze Mineral durchsetzen (Maschentextur der serpentinisierten Olivine). Dem ganz entsprechend setzen sich die Mineralien in faseriger Form auf den Gesteinsklüften von den Wänden aus nach innen ab.

Man unterscheidet zwischen Hornblendeasbest (Byssolith, Amiant zum Teil) $[SiO_4 \cdot SiO_2]_2 Mg_3Ca$ und Chrysotil- oder Serpentinasbest (Olivinasbest, Amiant z. T.) $[SiO_6 \cdot SiO_2] Mg_3H_2 \cdot H_2O$. Der Chrysotilasbest kann gesponnen werden. Außer in Serpentin tritt Asbest auch in Talkschiefern, körnigen, metamorphen (dolomitischen) Kalken usw. auf.

Technisch wichtige Vorkommnisse finden sich unter anderem im Berninagebiet der Schweiz, im Lusatal, Aostatal und Veltlin Oberitaliens (Hornblendeasbest), im Serpentingebiet des Urals (Tremolit- und Chrysotilasbest), auf Cypern (Chrysotilasbest), besonders aber in Canada (Chrysotil- und Hornblendeasbest) und da vorwiegend in der Provinz Quebeck. Der Entstehung nach nicht sehr verschieden, jedoch offenbar an die Erdoberfläche gebunden, sind die Garnierit- und Asbolangänge in Serpentin (z. B. Frankenstein in Schlesien und Neucaledonien). Auch bei ihnen spielte Lateralsekretion eine Rolle.

Überblick

Zweimal bietet die Natur im großen Gelegenheit zur Mineralbildung in ausgedehnten, relativ konzentrierten Lösungen dar. Es sind die magmatische Gesteinsbildung bei hohen Temperaturen einerseits, die chemisch-sedimentäre Gesteinsbildung bei niederen Temperaturen anderseits. Dem Zwischengebiet entstammen die vielen pneumatolytischen bis hydrothermalen Mineralassoziationen und die in Metamorphosen zum Ausdruck kommenden Anpassungen der Gesteinsmineralbestände. Selten hat ein Mineral einen so engen Bildungsbereich, daß es nur unter einerlei Bedingungen entstehen kann, wenn auch oft deutlich eine gewisse Verknüpfung mit anderen Mineralien vorherrschende Paragenese ist.

Ständig schreitet die Mineralbildung und Umbildung fort. Große Kreisläufe sind erkennbar. Ein magmatisches Gestein kann im Laufe der Zeiten der Verwitterung anheimfallen, Rückstandssedimente, mechanische Sedimente und chemische Präzipitate erzeugen. Diese selbst können wieder bedeckt oder von aufsteigenden Magmen teilweise resorbiert werden. Von der magmatisch-flüssigen über die pneumatolytische und hydrothermale (auch metamorphe) Mineralbildung sind alle Übergänge zur chemisch-sedimentären vorhanden. Sie erscheinen zusammengehörig als Bildungen eines einheitlichen chemischen Systemes, der Erde. Wir haben hier die magmatischen, sedimentären und metamorphen Mineralbildungen getrennt betrachtet. In Wirklichkeit sind sie das nicht. Denken wir an die Entstehung des Alpengebirges. Aus den Fluten des Meeres begann es sich im Mesozoikum herauszubilden. Die Faltungen, und mit ihr die Metamorphose, setzten ein, währenddem sich in

Abhängigkeit von den so geschaffenen Bedingungen neue Sedimente ablagerten. Gleichzeitig fanden gabbroide Intrusionen und Extrusionen des heraufgepreßten Magmas statt, und der Schluß der im Tertiär ihren Höhepunkt erreichenden Gebirgsbildung ist durch Intrusionen quarzdioritischer bis granitischer Magmen gekennzeichnet, die ihrerseits die umgebenden gefalteten und übereinander getürmten Schichten metamorphosierten.

Jedes Mineralaggregat ist das Produkt physikalischer und chemischer Vorgänge. Aus dem Produkt müssen wir in Berücksichtigung aller Umstände auf den Vorgang der Bildung rückschließen. In diesem Sinne ist die Mineralogie zum großen Teil eine historische Wissenschaft mit all den besonderen Mängeln, aber auch dem eigenartigen Reiz einer solchen.

Gründliche Beobachtung in der Natur, verbunden mit logischem Urteil, ist erstes Erfordernis für den Mineralogen. Eine gewisse Freude am Gegenständlichen wahrt der Wissenschaft allein ihre Sonderheit, die in der Verknüpfung von Beobachtung am natürlichen Vorkommnis mit Experiment und Theorie besteht.

Aber indem die Beobachtungsdaten und experimentellen Befunde gesichtet und gesammelt werden, indem die sie verbindenden Gesetzmäßigkeiten logisch formuliert werden, wächst die Mineralogie weit über ihr engeres Gebiet hinaus. Sie befaßt sich ja mit Zuständen, Stoffen und Vorgängen, die auf das Naturvorkommnis nicht beschränkt sind. Sie wird so, besonders in der Lehre von den Kristallen, zu einer der wichtigsten Hilfswissenschaften für den Chemiker und Physiker, genau wie Geologie, Chemie und Physik Hilfswissenschaften der Mineralogie sind. Sie alle verbindet der Drang des menschlichen Geistes nach Erkenntnis dessen, was ihm als seine Außenwelt erscheint.

Einige Literaturangaben

1. Handbücher der Mineralogie

J. D. Dana, A System of mineralogy, New York 1892 mit Appendix von 1899, 1909.
C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Dresden und Leipzig, seit 1911 erscheinend.
P. Groth, Chemische Kristallographie (5 Teile), Leipzig 1906—1919.
C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, Leipzig, seit 1897 erscheinend.

2. Allgemeine Lehrbücher der Mineralogie mit ausführlichem physiographischem Teil

M. Bauer, Lehrbuch der Mineralogie, Stuttgart 2. Auflage 1904.
—, Edelsteinkunde, Leipzig 2. Auflage 1909.
C. Naumann-F. Zirkel, Elemente der Mineralogie, Leipzig 15. Auflage 1907.
F. Klockmann, Lehrbuch der Mineralogie, Stuttgart 8. Auflage 1920.
G. Tschermak-F. Becke, Lehrbuch der Mineralogie, Wien und Leipzig 7. Aufl. 1915.

3. Geometrische Kristallographie

Ch. Friedel, Leçons de Cristallographie, Paris 1911.
—, Etudes sur les groupements cristallins, Paris 1904.
P. Groth, Physikalische Krystallographie, Leipzig 4. Auflage 1905.
Th. Liebisch, Geometrische Krystallographie, Leipzig 1891.
G. Linck, Grundriß der Kristallographie, Jena 4. Auflage 1920.
Mallard, Traité de Cristallographie, 2 Bde., Paris 1879, 1884.
E. Sommerfeldt, Physikalische Kristallographie, Leipzig 1907.
N. Story Maskelyne, Crystallography, a treatise on the morphology of crystals, Oxford 1895.
A. E. H. Tutton, Crystallography, London 1911.
C. M. Viola, Grundzüge der Kristallographie, Leipzig 1904.
E. A. Wülfing, Die 32 kristallographischen Symmetrieklassen und ihre einfachen Formen, Berlin 2. Auflage 1914.

3a. Geometrische Kristallographie und Strukturlehre

A. Bravais, Abhandlung über die Systeme von regelmäßig auf einer Ebene oder im Raum verteilten Punkten. Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 90.
J. F. Ch. Hessel, Krystallometrie, Ostwald's Klassiker Nr. 88 und 89.
F. M. Jaeger, Lectures on the principle of symmetrie, Amsterdam 1917.
St. Kreutz, Elemente der Theorie der Krystallstruktur, Leipzig 1915.
P. Niggli, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Berlin und Leipzig 1919.
A. Schoenflies, Krystallsysteme und Krystallstruktur, Leipzig 1891.
Sohncke, Entwicklung einer Theorie der Krystallstruktur, Leipzig 1879.

4. Kristallformen, Kristallberechnung und Projektion

E. H. Boeke, Die Anwendung der stereographischen Projektion bei kristallographischen Untersuchungen, Berlin 1911.
—, Die gnonomische Projektion in ihrer Anwendung auf kristallographische Aufgaben, Berlin 1912.
V. Goldschmidt, Index der Kristallformen, Berlin 1886.
—, Krystallographische Winkeltabellen, Berlin 1897.
—, Atlas der Kristallformen, Heidelberg seit 1913 im Erscheinen.
B. Gossner, Kristallberechnung und Kristallzeichnung, Leipzig 1914.
F. Henrich, Lehrbuch der Krystallberechnung, Stuttgart 1886.

5. Physikalische Kristallographie

J. Beckenkamp, Leitfaden der Kristallographie, Berlin 1919.
—, Statische und kinetische Kristalltheorien 2 Bde., Berlin 1915.
P. Groth, Physikalische Krystallographie, Leipzig 4. Auflage 1905.
Th. Liebisch, Physikalische Krystallographie, Leipzig 1891.
—, Grundriß der physikalischen Krystallographie, Leipzig 1896.
F. Pockels, Lehrbuch der Krystalloptik, Leipzig 1906.
W. Voigt, Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Kristalle in elementarer Darstellung, Leipzig 1898.
—, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig 1910.

6. Mikroskopische Mineralogie, optische Untersuchungsmethoden

G. Berg, Die mikroskopische Untersuchung der Erzlagerstätten, Berlin 1915.
L. Dupare-F. Pearce, Traité de technique minéralogique et petrographique, Leipzig 1907—1913.
A. Johannsen, Manual of petrographic methods, New York und London 1914.
P. Iddings, Rock minerals, New York und London 1906.
L. Leiss, Die optischen Instrumente der Firma R. Fuess, deren Beschreibung, Justierung und Anwendung, Leipzig 1899.
Michel Levy-A. Lacroix, Les Minéraux des roches, Paris 1888.
W. W. Nikitin, La méthode universelle de Fedoroff. Traduction par L. Duparc et V. de Dervies, Genève 1914.
R. Reinisch, Petrographisches Praktikum I, Berlin 1914 (3. Auflage).
F. Rinne, Einführung in die kristallographische Formenlehre und elementare Anleitung zu kristallographisch-optischen sowie röntgenometrischen Untersuchungen, Leipzig 3. Auflage 1919.
H. Rosenbusch-E. A. Wülfing, Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien I 1, I 2, Stuttgart 4. Auflage 1904.
Schröder van der Kolk-Beekmann, Tabellen zur mikroskopischen Bestimmung der Mineralien nach ihrer Brechung, Wiesbaden 2. Auflage 1906.
E. Weinschenk, Das Polarisationsmikroskop, Freiburg 4. Auflage 1916.
—, Die gesteinsbildenden Mineralien, Freiburg 3. Auflage 1915.
F. E. Wright, The methods of petrographic-microscopic research, Washington.

7. Kleine Praktika mit besonderer Berücksichtigung chemischer und optischer Methoden

E. Dittler, Mineralsynthetisches Praktikum, Dresden und Leipzig 1912.
F. M. Jäger, Anleitung zur Ausführung exakter physikochemischer Messungen bei höheren Temperaturen, Groningen 1913.
R. Rieke, Die Arbeitsmethoden der Silikatchemie, Braunschweig 1917.
E. Sommerfeldt, Praktikum der experimentellen Mineralogie und Kristallographie, Berlin.

8. Experimentelle Mineralogie.

L. Bourgeois, Reproduction des minéraux, Paris 1884.
G. A. Daubrée, Etudes synthétiques de géologie expérimentale, Paris 1879. Deutsch von A. Gurlt, Braunschweig 1880.
F. Fouqué-A. Michel Levy, Synthèse des minéraux et des roches, Paris 1884.
L. de Launay, La science géologique, Paris 1915.
St. Meunier, Méthodes de Synthèse en Minéralogie, Paris 1891.
H. Michel, Die künstlichen Edelsteine, Leipzig 1914.
E. Reyer, Theoretische Geologie, Stuttgart 1888.

9. Chemische Mineralogie und Petrographie

E. Baur, Chemische Kosmographie, München und Berlin 1903.
H. Baumhauer, Die neuere Entwicklung der Kristallographie, Braunschweig 1905.
E. H. Boeke, Grundlagen der physikalisch-chemischen Petrographie, Berlin 1915.
G. Bischof, Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie, Bonn 2. Auflage 1863—1866.
R. Brauns, Chemische Mineralogie, Leipzig 1896.
F. W. Clarke, The Data of Geochemistry, Washington 1911.
C. Doelter, Physikalisch-chemische Mineralogie, Leipzig 1905.
J. Roth, Allgemeine und chemische Geologie, Berlin 1879.

10. Mineral- und Gesteinsanalyse

M. Dittrich, Gesteinsanalyse, Leipzig 1905.
W. F. Hillebrand, The analysis of Silicate and Carbonate Rocks, Washington 1910. Deutsch von E. Wilke-Dörfurt, Leipzig 1910.
Fr. Seemann, Mineralogische Bodenanalysen, Leipzig 1914.
H. S. Washington, Manual of the chemical Analysis of Rocks, New York 1904.

11. Sammlungen von Gesteinsanalysen

A. Osann, Beiträge zur chemischen Petrographie I. u. II. Teil, Stuttgart 1904—1905. III. Teil Berlin 1916.
H. S. Washington, Chemical Analysis of igneous rocks, Prof. Paper 99, Washington 1917.

12. Mineralbestimmungstabellen.

C. W. C. Fuchs-R. Brauns, Anleitung zum Bestimmen der Mineralien, Gießen 6. Auflage 1913.
U. Grubenmann, Tabellen zum Bestimmen der Mineralien, Zürich 3. Auflage 1917.
v. Kobell-K. Oebbeke, Tafeln zur Bestimmung der Mineralien, München 14. Aufl. 1901.
Plattner, Probierkunst mit dem Lötrohr, Leipzig 6. Auflage 1897.
A. Weisbach-F. Kolbeck, Tabellen zur Bestimmung der Mineralien mittels äußerer Kennzeichen, Leipzig 10. Aufl. 1917.

13. Allgemeines über Entstehung und Vorkommen von Mineralien

J. R. Blum, Die Pseudomorphosen des Mineralreichs, Stuttgart 1843; nebst 4 Nachträgen 1847, 1852, 1863, 1879.
A. Breithaupt, Die Paragenesis der Mineralien, Freiberg 1849.
P. Groth, Topographische Übersicht der Minerallagerstätten, Berlin 1917.
J. Königsberger, Paragenesis der natürlichen Kieselsäuremineralien (in Doelters Handbuch Bd. II).
W. H. Emmons, The principles of economic geology, New York und London 1918.
W. Lindgren, Mineral Deposits, New York und London 1919.

K. Mieleitner, Die technisch wichtigen Mineralstoffe, München und Berlin 1919.
O. Volger, Studien zur Entwicklungsgeschichte der Mineralien, Zürich 1854.

14. Gesamtüberblick über die Gesteinskunde.

C. Fr. Naumann, Geognosie (3 Bde.), Leipzig 1858—1862.
F. Rinne, Gesteinskunde, Leipzig, 5. Auflage 1920.
H. Rosenbusch, Elemente der Gesteinslehre, Stuttgart (3. Auflage) 1910.
E. Weinschenk, Grundzüge der Gesteinskunde (3. Auflage), Freiburg 1913.
F. Zirkel, Lehrbuch der Petrographie, 2. Auflage, Leipzig 1893.

15. Eruptivgesteine und Vulkanismus

R. A. Daly, Igneous rocks and their origin, New York 1914.
A. Harker, The natural history of igneous rocks, London 1909.
W. Hommel, Grundzüge der systematischen Petrographie I., Berlin 1919.
J. P. Iddings, Igneous rocks (2 Bände), New York 1909—1913.
—, The Problem of volcanism, New Haven und London 1914.
A. Lacroix, Les enclaves des roches volcaniques, Macon 1893.
P. Niggli, Die leichtflüchtigen Bestandteile im Magma (Preisschriften der Fürstl. Jabl. Gesellschaft XLVII), Leipzig 1920.
R. Reinisch, Petrographisches Praktikum II, Berlin (2. Aufl.) 1912.
H. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der massigen Gesteine (2 Bde.), Stuttgart 1907.
F. v. Wolff, Der Vulkanismus I 1, I 2, Stuttgart 1913, 1914.

16. Bücher über Erzlagerstätten

R. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten, Berlin 1903.
A. Bergeat, Die Erzlagerstätten, Leipzig 1904—1906.
F. Beyschlag-P. Krusch-J. H. L. Vogt, Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine Bd. I und II, Stuttgart 1910—1913.
W. Bruhns, Die nutzbaren Mineralien und Gebirgsarten im Deutschen Reich, Berlin 1906.
K. Keilhack, Lehrbuch der praktischen Geologie (2 Bde.), 3. Auflage, Stuttgart 1916 bis 1917.
P. Krusch, Die Untersuchung und Bewertung von Erzlagerstätten, Stuttgart 1907.

17. Bücher über Lagerstätten von Nichterzen

B. Dammer-O. Tietze, Die nutzbaren Mineralien mit Ausnahme der Erze, Kalisalze, Kohlen und des Petroleums (2 Bde.), Stuttgart 1913, 1914.
E. Jänecke, Die Entstehung der deutschen Kalisalzlager, Braunschweig 1915.
O. Stutzer, Die wichtigsten Lagerstätten der Nichterze, Berlin 1911 — im Erscheinen.

18. Bücher über Bodenkunde

G. P. Merill, A treatise on rocks, rock-weathering and soils, New York und London 1906.
E. A. Mitscherlich, Bodenkunde, Berlin 1905.
E. Ramann, Bodenbildung und Bodeneinteilung, Berlin 1918.
—, Bodenkunde, Berlin 3. Auflage 1911.
G. Wiegner, Boden und Bodenbildung, Dresden-Leipzig 1918.

19. Bücher über Gesteinsmetamorphose

U. Grubenmann, Die kristallinen Schiefer, Eine Darstellung der Erscheinungen der Gesteinsmetamorphose und ihrer Produkte, Berlin 1910 (2. Auflage).

20. Geschichte der Mineralogie

S. Günther, Geschichte der Naturwissenschaften, Leipzig 1909.
Ch. Keferstein, Geschichte und Literatur der Geognosie, Halle 1840.
v. Kobell, Geschichte der Mineralogie von 1650—1860, München 1864.
Lenz, Mineralogie der alten Griechen und Römer, Gotha 1861.
Marx, Geschichte der Krystallkunde, Carlsruhe und Baden 1825.
K. A. Zittel, Geschichte der Geologie und Palaeontologie bis Ende des 19. Jahrhunderts, München und Leipzig 1899.

21. Einige Zeitschriften mit Abhandlungen mineralogischen Inhaltes

Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie, Leipzig 1877—1920; von 1920 ab wahrscheinlich als „Zeitschrift für chemische und physikalische Kristallographie“ erscheinend.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie, Stuttgart seit 1833, seit 1881 mit Beilagebänden, seit 1900 mit Centralblatt.
Tschermaks Mineralogische und petrographische Mitteilungen, Wien seit 1872 bezw. 1878.
Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie, Jena seit 1911.
Chemie der Erde, Jena seit 1914.
Beiträge zur Krystallographie und Mineralogie, Heidelberg seit 1914.
Zeitschrift für (allgemeine und) anorganische Chemie, Leipzig seit 1892.
Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig seit 1877.
Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Berlin seit 1849.
Eclogae geologicae helvetiae, Lausanne seit 1900.
Geologische Rundschau, Leipzig seit 1910.
Zeitschrift für praktische Geologie, Berlin seit 1893.
Zeitschrift für Vulkanologie, Berlin seit 1914.
Internationale Mitteilungen für Bodenkunde, Wien-Berlin-London seit 1911.
Archives des sciences physiques et naturelles, Genève seit 1846.

Ferner:

The American Journal of Science and arts, Newhaven.
The Journal of Geology, Chicago.
American Institute of Mining Engineers, Transactions.
The mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, London.
The Quaterly Journal of the Geol. Soc., London.
The Geological Magazine, London.
Bulletin de la société française de minéralogie, Paris.
Annales des Mines, Paris.
Bulletin de la société géologique de la France, Paris.
Nouvelles Archives du Muséum d'histoire naturelle, Paris.
Rivista di mineralogia e cristallografia italiana, Padova.
Atti della reale Accad. d. Lincei, Roma.
Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar, Stockholm.
Videnskabsselskabets Skrifter I. Mat.-naturv. Klasse. Kristiania.
Bull. of the geological Institution of the University of Upsala, Upsala.
Meddeleser om Grönland, Kopenhagen.
Verhandlungen der kais. russischen mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg, St. Petersburg.

22. Einige wichtige Werke über regionale Mineralogie

H. Traube, Die Minerale Schlesiens, Breslau 1888.

R. Brauns, Die kristallinen Schiefer des Laacher Seegebiets und ihre Umwandlung zu Sanidinit, Stuttgart 1911.

O. Luedecke, Die Minerale des Harzes, Berlin 1896.

A. Schwantke, Drusenmineralien des Granits von Striegau, Leipzig 1896.

V. v. Zepharovich, Mineralogisches Lexikon des Kaisertums Österreich (Bd. III von F. Becke), Wien 1859—1893.

A. Kenngott, Die Mineralien der Schweiz, Leipzig 1866.

J. Königsberger, Geologische und mineralogische Karte des Aarmassives und Erläuterungen, Freiburg 1910. Nebst vielen Arbeiten in Zeitschriften.

L. Desbuissons, La vallée de Binn, Lausanne 1909.

A. d'Achiardi, Mineralogia della Toscana, Pisa 1872, 1873.

F. Zambonini, Mineralogia vesuviana mit Appendix, 1910—1915.

A. Lacroix, Minéralogie de la France et de ses colonies, Paris 1893—1910.

S. Calderon, Los minerales de España, Madrid 1911.

Greg and Letsome, Manual of the Mineralogy of Great Britain and Ireland, London 1858.

M. F. Heddle, The Mineralogy of Scotland, Edinburgh 1901.

O. B. Boeggild, Mineralogia Groenlandica, Kopenhagen 1905,

W. C. Brögger, Mineralien der südnorwegischen Pegmatitgänge, Kristiania 1906.

—, Mineralien der Syenitpegmatitgänge Südnorwegens, Leipzig 1890.

L. Duparc, M. Wunder, R. Sabot, Minéraux des pegmatites d'Antsirabé a Madagascar, Genève 1910.

A. Lacroix, Matériaux minéraux Madagascar, Paris 1902—1903.

E. S. Bastin, Pegmatites of Maine, Bull. Geol. Surv. U. S. 445, Washington 1911.

Mineralverzeichnis

In diesem Verzeichnis sind auch einige im Buch nicht erwähnte Mineralien und Synonyme aufgenommen worden. Die Angaben der Fußnoten sollen das Auffinden bestimmter Eigenschaften erleichtern. Von den Vorkommnissen sind nur einige typische angegeben. Die chemischen Formeln sind ohne Rücksicht auf die Konstitution möglichst einfach und übersichtlich geschrieben.

Kristallbilder, Achsenverhältnisse 115—124; Zwillingsbildungen 128—149; Spaltbarkeit 165—173; Optik, Farbe 201—281; Chemismus, Kristallsystem 300—316; Polymorphie 316—343; Isomorphie, isomorphe Reihen 343—399; Molekularkonstitution usw. 402—415; Pseudomorphosen 445—467; Minerallagerstätten 467—637.

Kristallbilder, Achsenverhältnisse 115—124; Zwillingsbildungen 128—149; Spaltbarkeit 165—173; Optik, Farbe 201—281; Chemismus, Kristallsystem 300—316; Polymorphie 316—343; Isomorphie, isomorphe Reihen 343—399; Molekularkonstitution usw. 402—415; Pseudomorphosen 445—467; Minerallagerstätten 467—637.

Kristallbilder, Achsenverhältnisse 115—124; Zwillingsbildungen 128—149; Spaltbarkeit 165—173; Optik, Farbe 201—281; Chemismus, Kristallsystem 300—316; Polymorphie 316—343; Isomorphie, isomorphe Reihen 343—399; Molekularkonstitution usw. 402—415; Pseudomorphosen 445—467; Minerallagerstätten 467—637.

Kristallbilder, Achsenverhältnisse 115—124; Zwillingsbildungen 128—149; Spaltbarkeit 165—173; Optik, Farbe 201—281; Chemismus, Kristallsystem 300—316; Polymorphie 316—343; Isomorphie, isomorphe Reihen 343—399; Molekularkonstitution usw. 402—415; Pseudomorphosen 445—467; Minerallagerstätten 467—637.

Kristallbilder, Achsenverhältnisse 115—124; Zwillingsbildungen 128—149; Spaltbarkeit 165—173; Optik, Farbe 201—281; Chemismus, Kristallsystem 300—316; Polymorphie 316—343; Isomorphie, isomorphe Reihen 343—399; Molekularkonstitution usw. 402—415; Pseudomorphosen 445—467; Minerallagerstätten 467—637.

Kristallbilder, Achsenverhältnisse 115—124; Zwillingsbildungen 128—149; Spaltbarkeit 165—173; Optik, Farbe 201—281; Chemismus, Kristallsystem 300—316; Polymorphie 316—343; Isomorphie, isomorphe Reihen 343—399; Molekularkonstitution usw. 402—415; Pseudomorphosen 445—467; Minerallagerstätten 467—637.

Kristallbilder, Achsenverhältnisse 115—124; Zwillingsbildungen 128—149; Spaltbarkeit 165—173; Optik, Farbe 201—281; Chemismus, Kristallsystem 300—316; Polymorphie 316—343; Isomorphie, isomorphe Reihen 343—399; Molekularkonstitution usw. 402—415; Pseudomorphosen 445—467; Minerallagerstätten 467—637.

Kristallbilder, Achsenverhältnisse 115—124; Zwillingsbildungen 128—149; Spaltbarkeit 165—173; Optik, Farbe 201—281; Chemismus, Kristallsystem 300—316; Polymorphie 316—343; Isomorphie, isomorphe Reihen 343—399; Molekularkonstitution usw. 402—415; Pseudomorphosen 445—467; Minerallagerstätten 467—637.

Kristallbilder, Achsenverhältnisse 115—124; Zwillingsbildungen 128—149; Spaltbarkeit 165—173; Optik, Farbe 201—281; Chemismus, Kristallsystem 300—316; Polymorphie 316—343; Isomorphie, isomorphe Reihen 343—399; Molekularkonstitution usw. 402—415; Pseudomorphosen 445—467; Minerallagerstätten 467—637.

Ortsregister für das III. Kapitel

Sachregister

B.

E.

F.

T.

Druckfehler und Berichtigungen

Seite 70 Legende zur Figur 105 muß es heißen:
„(Links unten lies $(0\bar{1}\bar{1})$ statt $(0\bar{1}1)$.)" an Stelle von: „(Links unten lies: $(0\bar{1}\bar{1})$ statt $(0\bar{1}0)$.)"

Seite 102 nach Zeile 9 von oben füge bei:
„Zwölfflächner sind auch die ditrigonalen Bipyramiden mit ditrigonalem Querschnitt. Stellungsunterschiede wie bei ditrigonalen Prismen."

Seite 107, Bezeichnung der Fig. 174 lies: „Rhombendodekaeder" statt „Rhomboeder".

Seite 108 Zeile 7 von unten lies: „senkrecht stehen" statt „senkrecht sehen".

Seite 123 Achsenverhältnis von Orthoklas lies:
„0,6586 : 1 : 0,5558" statt „0,6586 : 1 : 0,5538".

Seite 138 Zeile 3 von unten füge bei: (Ergänzungszwillinge).

Seite 153 Zeile 5 von oben lies: „Die Grundformeln" statt „Die Grnndformeln".

Seite 177 Zeile 3 von unten lies: „zum Beispiel" statt „znm Beispiel".

Seite 199 erster Abschnitt: Statt $\frac{a}{2}$ ist überall a, der Abstand gleichartiger Ionen, in den Formeln einzusetzen.

Seite 279 Zeile 10 von oben lies: „rötlich bleigrau" statt „rötlich blaugrau".

Seite 279 Zeile 17 von oben lies: „Dyskrasit" statt „Dykrasit".

Seite 280 Zeile 3 von oben lies: „$[CO_3]Cu$" statt „$[Co_3]Cu$".

Seite 281 Zeile 13 von oben lies: „Avanturin" statt „Aventurin".

Seite 290 Zeile 9/10 von oben lies: „der Interferenzfleck dem Primärflecken" statt „der Interferenzflecken dem Primärfleck".

Seite 420 Zeile 15 von unten lies: „üblichen" statt ülichen".

Seite 461 Zeile 11 von unten lies: „Gerhardtit $(NO_3)_2Cu \cdot 3\,Cu(OH)_2$" statt „Gerhardtit $(NO_3)Cu_2 \cdot 3\,Cu(OH_2)$".

Seite 465 Zeile 3 von unten lies im Titel statt C. Verdrängungspseudomorphosen **„II. Verdrängungspseudomorphosen"**.

Seite 492 Zeile 3 von unten lies: „alk $\geq$ c statt „alk $\geq$ al".

Seite 501 Zeile 6 von oben lies: „(bezw. Olivin)" statt „(bezw. Olivin".

Seite 501 Zeile 8 von unten lies: „peridotitische" statt „perioditische".

Seite 501 Zeile 4 von unten lies: „Mineralassoziationen" statt „Mineralasssoziationen".

Seite 503 Legende zu Fig. 531 lies: „Ekersundgebiet" statt „Eckersundgebiet".

Seite 515 Zeile 6 von unten lies: „Samiresit" statt „Samieresit".

Seite 517 Zeile 2 von unten lies: „fluorreicher" statt „fluoritreicher".

Seite 548 Zeile 4 von unten lies: „Verespatak" statt „Verespatek".

Seite 565 Zeile 1 von oben lies: „H_2S" statt „H_2O".

Seite 571 Zeile 6 von unten lies: „Verwitterung" statt „Verwitteruug".

Seite 585 Zeile 20 von unten lies: „$Ca(NO_3)_2$" statt „$Ca(NO_3)$".

Seite 599 Zeile 29 von oben lies: „Copiapó" statt „Copiapö".

Seite 601 Zeile 12 von unten lies: „Austrocknungsfläche" statt „Austrocknungsflläche".

Seite 616 Zeile 19 von oben lies: „Quarz" statt „Qarz".

Seite 632 Zeile 6 von unten lies: „Burgumer Alp" statt „Burguner Alp".









